

Halbleiter – Metall – Übergänge und Zwischenvalenzen in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Magdala Gronau
aus Mülheim

Bochum 1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Halbleiter – Metall – Übergänge und Zwischenvalenzen in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Magdala Gronau
aus Mülheim

Bochum 1979



Dissertation eingereicht am
Tag der mündlichen Prüfung
Referent
Korreferent

15.01.1979
07.02.1979
Prof. Dr. S. Methfessel
Prof. Dr. J. Pelzl

Inhalt

	Seite
1. Problemstellung	1
2. Grundlagen	4
2.1. Eigenschaften von Seltenen-Erd-Monochalkogeniden	4
2.2. Das Auftreten von Zwischenvalenzen	16
2.3. Zur Theorie der Zwischenvalenzen	27
3. Probenpräparation und Meßverfahren	36
3.1. Probenpräparation	37
3.2. Bestimmung der Gitterparameter	39
3.3. Röntgenbeugungsmessungen unter Druck	41
3.4. Magnetische Messungen	43
3.5. Optische Messungen	46
3.6. Mößbauermessungen	47
4. Ergebnisse und Diskussion	48
4.1. Halbleiter-Metall-Lösungsreihen ohne valenz- instabile Ionen	48
4.1.1. $\text{Eu}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{La, Gd}$)	49
4.1.2. $\text{Yb}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{La, Gd}$)	52
4.1.3. $\text{Ca}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{La, Gd}$)	54

	Seite
4.2. Halbleiter-Metall-Lösungsreihen	55
$\text{Sm}_{1-x}\text{Se}_x^{3+}$	
4.2.1. Der konzentrationsinduzierte Phasenübergang	55
4.2.2. Magnetische Eigenschaften im halbleitenden Bereich ($x < x_{\text{krit}}$)	59
4.2.3. Zwischenvalenzen im metallischen Bereich ($x > x_{\text{krit}}$)	65
4.2.4. Der temperaturinduzierte Phasenübergang und die (x,T)-Diagramme	69
4.2.5. Metall-Halbleiter-Übergang im Magnetfeld	74
4.2.6. Ein einfaches Modell	77
4.3. M^{2+} -Substitution ($M^{2+} = \text{Ca, Yb, Eu}$) in SmS	83
4.3.1. Konzentrations- und temperaturabhängige Eigenschaften	84
4.3.2. Druckinduzierte Phasenübergänge in $\text{Sm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$	86
4.4. Eigenschaften verwandter Sm-Chalkogenid-Lösungsreihen	90
4.4.1. $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x^{3+}\text{Se}$ ($M^{3+} = \text{Gd, Y}$)	90
4.4.2. $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}_y$ ($1,33 \leq y \leq 1,50$; Th_3P_4 -Struktur)	94
5. Zusammenfassung	100

Literatur

1. Problemstellung

Die 4f-Elektronen der Seltenen Erden bilden im Festkörper sog. "lokalisierte" Zustände, d.h., daß ihr Verhalten auch in einer chemischen Verbindung stärker durch das sphärische Vielelektronenpotential der einzelnen Ionen als durch die Wechselwirkungen der Ionen untereinander bestimmt ist. Für lokalisierte Vielelektronenzustände mit starker Coulombabstoßung zwischen den Elektronen erwartet man Russel-Saunders-Kopplung, Gültigkeit der Hund'schen Regeln und ganzzahlige Valenzen. Dies wird im allgemeinen bei den Seltenen Erden und ihren Verbindungen auch beobachtet.

Liegt jedoch das 4f-Niveau so dicht an der Fermikante, daß durch Anlegen eines äußeren Drucks oder durch geringe Veränderung der chemischen Zusammensetzung eine Valenzänderung hervorgerufen werden kann, so treten nach neueren Beobachtungen auch teilzahlige Valenzen auf. Dabei scheint außerdem wichtig zu sein, daß die Seltenen Erd-Ionen auf kristallographisch äquivalenten Gitterplätzen sitzen.

Bei den 3d-Übergangselementen ist die teilzahlige Besetzung der d-Schale eine wohlbekannte Erscheinung. In der theoretischen Beschreibung überwiegen hier Bandmodelle, da angenommen wird, daß die d-Elektronen als Valenzelektronen an der chemischen Bindung teilnehmen. Erst in neuerer Zeit wurde z.B. von Hirst (1) ein ionisches Modell erfolgreich eingesetzt, um die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes von 3d-Verunreinigungen in Metallen zu erklären.

Bei den Seltenen Erden ist die Beschreibung von Zwischenvalenzen noch sehr unsicher (2).

Für die Untersuchung von Zwischenvalenzen ist das SmS besonders gut geeignet, da es sowohl durch Druck als auch durch teilweise Substitution des Kations unter Beibehaltung der Kristallstruktur von dem Halbleiter Sm^{2+}S in ein Metall überführt werden kann, in dem das Sm-Ion eine gebrochene Valenz zwischen +2 und +3 hat.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, anhand des legierungsinduzierten Halbleiter(HL)-Metall(M)-Übergangs des SmS durch systematische Untersuchungen das Auftreten von Zwischenvalenzen und die Voraussetzungen für das Einsetzen des Phasenübergangs genauer zu verstehen, um bestehende Modellvorstellungen auf ihre Anwendbarkeit hin zu untersuchen.

Die Substituenden $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Yb}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Th}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ sind so gewählt, daß Gitterparameter, Leitungselektronenzahl, Spindichte und Lage der Fermienergie möglichst getrennt und weitgehend unabhängig voneinander variiert werden, um ihren Einfluß sowohl auf den Phasenübergang als auch auf den Zwischenvalenzzustand besser separieren zu können.

Während Ca^{2+} und Yb^{2+} das Volumen der Elementarzelle und die Energielücke des SmS bei konstanter Elektronenzahl ändern, verändern die dreiwertigen Substituenden außerdem die Leitungselektronenzahl und z.T. auch die Spindichte. Eu^{2+} hat Einfluß auf Energielücke und Spinkonzentration.

Das Sm^{2+}S ist mit den isostrukturellen Seltenen-Erd(SE)-Sulfiden Eu^{2+}S und Yb^{2+}S eng verwandt. Der hier relevante Unterschied liegt in dem Abstand zwischen den lokalisierten 4f-Zuständen und den unbesetzten 5d-Leitungsbandzuständen, der in EuS und YbS so groß ist, daß Valenzänderungen nur unter sehr hohem Druck und Zwischenvalenzen gar nicht auftreten. Um den Einfluß von Lei-

tungselektronenzahl und Spinkonzentration unabhängig von dem Valenzübergang des Sm beobachten zu können, sollen daher in Analogie zu den Reihen $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ zunächst die HL-M-Lösungsreihen $\text{Eu}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ und $\text{Yb}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ untersucht werden.

Lösungsreihen $\text{Eu}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ sind für kleine Gd^{3+} - oder La^{3+} -Konzentrationen schon früher wegen der dort auftretenden drastischen Änderung in der paramagnetischen Curie-Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit mit der Konzentration eingehend untersucht worden; für SE^{3+} -Konzentrationen größer als ca. 30 % ist jedoch relativ wenig Information vorhanden, so daß hier zusätzliche Experimente erforderlich waren.

Die Zusatzfrage, welche Bedeutung das Vorhandensein von besetzbaren d-Zuständen für die Phasenstabilität in diesen HL-M-Lösungsreihen hat, wurde an zwei Reihen $\text{Ca}_{1-x}^{2+}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ untersucht.

Die Arbeit wird weiterhin ergänzt durch Messungen an den dem SmS verwandten Chalkogeniden SmSe und SmS_y . Auch hier wird die Stabilität der Sm-Valenz in HL-M-Lösungsreihen untersucht. Dabei sind die in der kubisch-raumzentrierten Th_3P_4 -Struktur kristallisierenden Sm-Sesquisulfide SmS_y besonders interessant, denn hier findet bei Raumtemperatur ein ständiger Ladungsaustausch zwischen 2- und 3-wertigen Sm-Ionen statt, die auf äquivalenten Gitterplätzen sitzen. In einem erweiterten Sinne ist Sm in SmS_y also auch "zwischenvalent".

2. Grundlagen

2.1. Eigenschaften von Seltenen-Erd-Monochalkogeniden

SmS gehört zur Gruppe der halbleitenden SE^{2+} -Monochalkogenide $Sm^{2+}X$, $Eu^{2+}X$ und $Yb^{2+}X$ ($X = O, S, Se, Te$), die alle in der fcc NaCl-Struktur kristallisieren.

Da das Verständnis der Eigenschaften des SmS und seiner Lösungsreihen zu einem wesentlichen Teil auf den Vorstellungen basiert, die aus den umfangreichen Untersuchungen des magnetischen Halbleiters EuS gewonnen wurden, soll im folgenden zunächst über die in diesem Zusammenhang wichtigen Eigenschaften des EuS berichtet werden. Eine umfassende Übersicht findet man in (3,4).

Im Anschluß werden die entsprechenden Eigenschaften des SmS und der als Lösungspartner eingesetzten metallischen Monosulfide $SE^{3+}S$ dargestellt, die ebenfalls NaCl-Struktur haben.

a) Eigenschaften des EuS

Das Energieniveauschema

Ein qualitatives Energieniveauschema wurde aus optischen Absorptionsmessungen hergeleitet (3).

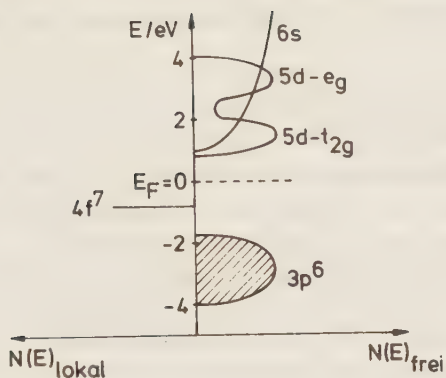


Fig. 1: Qualitatives Energieniveauschema
des EuS (nach (3))

Das $4f^7$ -Niveau liegt hochlokalisiert in der Bandlücke zwischen dem vom Schwefel gebildeten $3p$ -Valenzband und dem unbesetzten $5d$ -Leitungsband. Dieses ist unter der Wirkung des kubischen Kristallfeldes in zwei Unterbänder $5d_{e_g}$ und $5d_{t_{2g}}$ aufgespalten.

Der grundsätzlich verschiedenen Natur von "lokalisierten" und "freien" Elektronenzuständen wird in Fig. 1 dadurch Rechnung getragen, daß die zugehörigen Zustandsdichten $N(E)$ nach verschiedenen Seiten aufgetragen werden.

Während die Vorstellung, daß der $4f^7$ -Zustand der höchste besetzte Zustand ist, als gesichert gelten kann (5), ist der Charakter der Unterkante des Leitungsbandes nach wie vor umstritten. So wurde z.B. von Kasuya (6) abgeschätzt, daß die niedrigsten unbesetzten Zustände $6s$ -Charakter haben sollten. Die Überprüfung ist schwierig, da optische Übergänge vom $4f^7$ -Zustand in das s -Band in 1. Ordnung verboten sind. Die optische Energielücke ist daher durch den $4f$ - $5d$ -Abstand gegeben, der beim EuS $1,64$ eV (3) beträgt.

Die Größe dieses Abstandes hängt wesentlich von den interatomaren Abständen und der Magnetisierung der Probe ab.

Magnetische Eigenschaften

Die bindenden Eu-5d-Orbitale sind die mit t_{2g} -Symmetrie (Fig. 2). Sie weisen entlang der Flächendiagonalen der Einheitszelle auf die 12 nächsten Eu-Nachbarn zu und ermöglichen so die indirekte ferromagnetische f-f-Wechselwirkung J_1 . Die Wechselwirkung J_2 zwischen den 6 übernächsten Nachbarn ist antiferromagnetisch und wird häufig durch einen Superaustauschmechanismus über Anion-Orbitale beschrieben (s. (3)). In EuS überwiegt J_1 , die ferromagnetische Ordnungstemperatur beträgt 16,5 K.

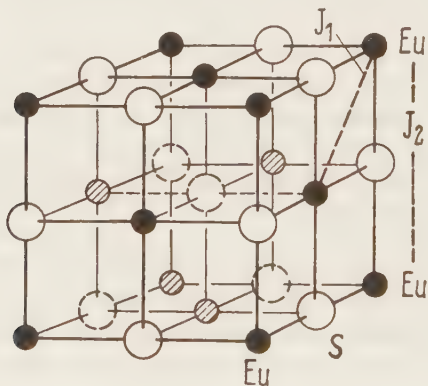


Fig. 2: Einheitszelle des EuS und Austauschwechselwirkungen zwischen nächsten (J_1) und übernächsten Nachbarn (J_2) (aus (3))

Unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur T_c wird eine Verkleinerung der Energielücke proportional zur Zunahme der Magnetisierung beobachtet ("magnetische Rotverschiebung"). Bei $T > T_c$ (bis $T \approx 2T_c$) wird eine Rotver-

schiebung gemessen, die etwa proportional zur Spin-Korrelationsfunktion nächster Nachbarn $\langle S_1 S_2 \rangle / S^2$ ist.

Während oberhalb T_C also hinreichend gut lokalisierte Zustände für die Rotverschiebung verantwortlich sein müssen, findet man unterhalb T_C zur Beschreibung sowohl lokalisierte Modelle ("magnetisches Exziton"-Modell (7)) als auch Bandmodelle.

Nach (8) können jedoch insbesondere die optischen und magnetoptischen Eigenschaften der Eu-Chalkogenide im Rahmen eines Bandmodells nicht richtig verstanden werden.

b) Eigenschaften des SmS

Das Energieniveauschema

Sm und Eu stehen im Periodensystem nebeneinander. Sm^{2+} und Eu^{2+} haben daher nahezu die gleiche Gitterkonstante. Deshalb ist zu vermuten, daß auch das Energieniveauschema beider Substanzen ähnlich ist. Hierbei ist vor allem die relative Lage von 4f- und 5d-Zuständen von Interesse.

Zur Abschätzung dieser Größe kann ein einfaches Modell benutzt werden (6). Ausgangspunkt der Rechnung sind die Ionisationsenergien bzw. Elektronenaffinitäten von Kation und Anion (Fig. 3). Unter der Wirkung des Madelung-Potentials werden die Energieniveaus der freien Ionen stark angehoben bzw. abgesenkt. Weitere Niveaushiftungen werden durch elektrische Polarisierung und durch die Kristallfelddaufspaltung bewirkt. Dieses Modell hat den Vorteil, daß im wesentlichen experimentelle Daten in die Rechnung eingehen und damit die theoretisch schwierig zu behandelnden Vielteilcheneffekte auf natürliche Weise berücksichtigt werden.

Wegen der oben erwähnten Übereinstimmungen zwischen SmS und EuS wird angenommen (9), daß sie sich auch in den hier benötigten experimentellen Daten nicht unterscheiden. Somit ist es allein der Unterschied in der 3. Ionisierungsenergie (Eu^{2+} : 25,13 eV, Sm^{2+} : 23,68 eV), der den Unterschied im 4f-5d-Abstand bestimmt. Damit sollte SmS ein Halbleiter mit einer Energielücke von ca. 0,2 eV sein (Fig. 3).

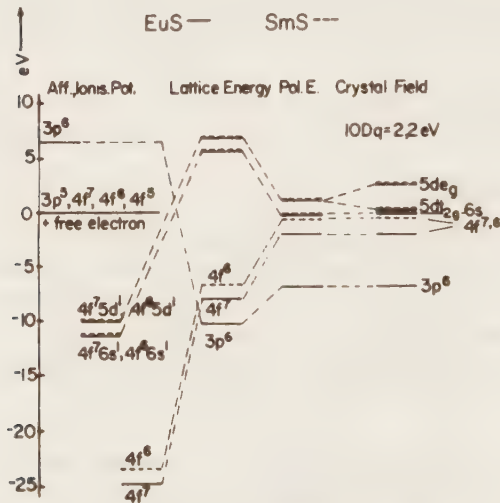


Fig. 3: Berechnung der Energieniveaus (Bandschwerpunkte) im ionischen Modell (aus (9))

Unter äußerem Druck wird eine Abnahme der optischen Energielücke um 10 meV/kbar beobachtet (13). Dies wird mit der Abstandsabhängigkeit der Kristallfeldaufspaltung erklärt. Bei der Verkleinerung der Sm-Sm-Abstände nimmt die Kristallfeldaufspaltung zu (Fig. 4a). Infolgedessen wird der Abstand E_g des $4f^6$ -Niveaus von der Unterkante des 5d-Leitungsbandes kleiner, bis sich bei $E_g = 0$ die

Energielücke schließt und ein 4f-Elektron ins Leitungsband abwandert. Die Besonderheit bei SmS ist, daß die Konfigurationen $4f^6$ und $4f^5$ dann an der Fermikante entartet sind (s. 2.3.).

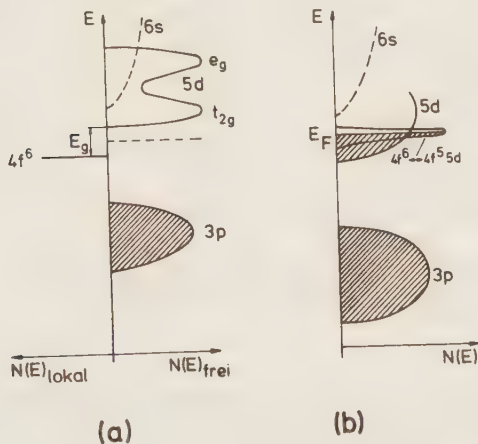


Fig. 4: (a) Energieniveauschema des isolierenden Sm^{2+}S

(b) Energieniveauschema des metallischen SmS (nach (14))

Das magnetische Verhalten

SmS zeigt keine magnetische Ordnung, denn der Grundzustand 7F_0 des Sm^{2+} -Ions ist unmagnetisch, und die magnetischen Eigenschaften des SmS sind allein durch den nächst höheren Multipllett-Zustand 7F_1 bestimmt (v. Vleck-Ion, Fig. 5).

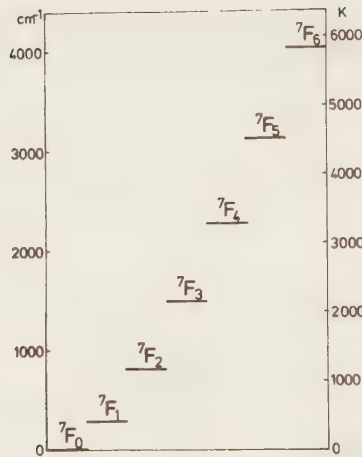


Fig. 5: Das $7F$ -Multiplett des freien Sm^{2+} -Ions
(nach (15))

Dieser liegt im freien Ion nur $E_0 = 422 \text{ K}$ über dem Grundzustand und kann thermisch leicht besetzt werden. Dies führt bei hohen Temperaturen ($kT > E_0$) zu einer starken Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Bei tiefen Temperaturen ($kT \ll E_0$) nimmt die Suszeptibilität einen positiven, temperaturunabhängigen Wert an, der lediglich von der durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufenen Beimischung des 1. angeregten Zustandes zum Grundzustand herrührt, denn der Zeeman-Term 2. Ordnung liefert für $T \rightarrow 0$ die van Vleck-Suszeptibilität (16)

$$\chi_{\text{vV}} = \frac{8N\mu_B^2}{E_0} \quad (1)$$

(N: Zahl der v. Vleck-Ionen pro Volumeneinheit

$E_0: E(7F_1) - E(7F_0)$, μ_B = Bohr'sches Magneton)

Die Suszeptibilität von Sm^{2+}S zeigt qualitativ das für einen v. Vleck-Paramagneten typische Verhalten (Fig. 6).

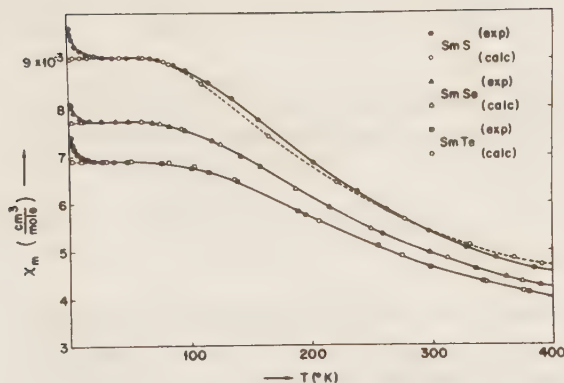


Fig. 6: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von SmS
(aus (10))

Quantitativ ergibt sich daraus jedoch nach Gl. (1) für den Singulett-Triplett-Abstand E_0 ein kleinerer Wert als für das freie Sm^{2+} -Ion, der auch durch Raman-Streuexperimente und durch Infrarot-Absorptionsmessungen bestätigt wird (17).

Da die Entartung des 7F_1 -Niveaus im kubischen Kristallfeld nicht aufgehoben wird, fallen Kristallfeldeffekte für die Erklärung aus. Es liegt daher nahe, diese Abweichung auf den indirekten f-f-Austausch zwischen benachbarten Sm-Ionen (vergl. Fig. 2) zurückzuführen (17). Beiträge höherer Multipletts zur Suszeptibilität können dabei wegen ihres großen Abstandes zum Grundzustand (s. Fig. 5) vernachlässigt werden.

Das Sm^{2+} wird dann im Kristall durch den folgenden Störoperator beschrieben (18):

$$H = H_Z + H_{WW} \quad (2)$$

Dabei ist

$$H_Z = \sum_i \mu_B \cdot \vec{H} (L_i + 2 \cdot \vec{S}_i) \quad (3)$$

der Zeeman-Term des freien Sm^{2+} -Ions. Für die Sm-Sm-Wechselwirkung wird der Heisenberg-Austauschoperator angesetzt:

$$H_{WW} = - \sum_{i < j} J_{ij} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (4)$$

Damit ergibt sich in der Molekularfeldnäherung eine Korrektur E_{WW} in der v. Vleck-Suszeptibilität, die der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ in magnetisch ordnenden Systemen entspricht. Bei nur einer Sorte von wechselwirkenden Ionen mit dem Spin S ist

$$E_{WW} = \frac{2}{3} \cdot S \cdot (S + 1) \cdot \sum_i z_i J_i \quad (5)$$

(z_i : Zahl äquivalenter Nachbarn mit der Wechselwirkung J_i von einem Sm-Aufatom aus betrachtet (s. Fig. 2))

Für Sm^{2+} wird die Suszeptibilität damit:

$$\chi_{vV} = \frac{8 \cdot N \cdot \mu_B^2}{E_O - E_{WW}} = \frac{8 \cdot N \cdot \mu_B^2}{E_O - 8 \sum_i z_i J_i} \quad (6)$$

In SmS (Fig. 6) ist die Tieftemperatursuszeptibilität größer, als nach Gl. (1) erwartet, d.h. die Summe aller Austauschwechselwirkungen ist positiv (ferromagnetisch). Für die Auswertung von E_{WW} wird üblicherweise nicht der Singulett-Triplett Abstand des freien Ions benutzt, sondern $E_O = 415 \text{ K}$ eingesetzt (18); dem entspricht eine v. Vleck-Suszeptibilität von $7,22 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Aus Suszeptibilitätsmessungen ergeben sich damit für die Austauschwechselwirkung Werte zwischen 11,0 K und 11,6 K (17, 18); aus Raman-Experimenten erhält man 8,3 K (17),

und aus Neutronen-Streuexperimenten an SmS (19) ergibt sich mit

$$J_1 = + 0,043 \text{ meV} \hat{=} 0,5 \text{ K}$$

$$J_2 = + 0,025 \text{ meV} \hat{=} 0,3 \text{ K}$$

$$J_3 = - 0,003 \text{ meV} \hat{=} - 0,03 \text{ K}$$

$$\sum_i z_i J_i = 12J_1 + 6J_2 + 24J_3 \approx 0,6 \text{ meV} \hat{=} 7 \text{ K}$$

c) metallische Monosulfide

Die Monosulfide der 3-wertigen Seltenen Erden sind metallisch, denn in Verbindungen der Form $\text{SE}^{3+}\text{S}^{2-}$ gibt es pro SE^{3+} -Ion ein nicht ladungskompensiertes Elektron im Leitungsband. Während die halbleitenden Verbindungen SE^{2+}S im reflektierten Licht grau-schwarz aussehen, haben die Metalle eine gelb-goldene Farbe.

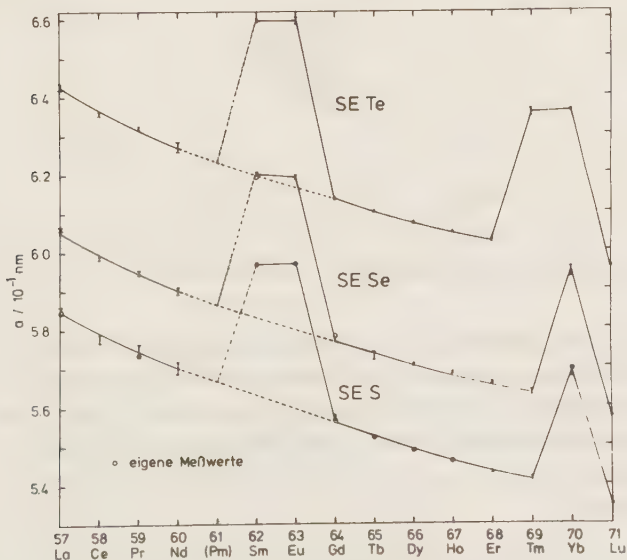


Fig. 7: Gitterparameter der SE-Monochalkogenide
(Daten aus (20))

Die Gitterparameter in den Reihen $SE^{3+}X$ ($X = S, Se, Te$) nehmen infolge der Lanthanidenkontraktion mit steigender Ordnungszahl ab (Fig. 7).

Die Anomalien in $a(Z)$ zeigen an, daß unter den gegebenen Bedingungen die halbleitenden $SE^{2+}X$ -Verbindungen stabil sind. Die Gitterparameter der zugehörigen metallischen Verbindungen $SE^{3+}X$ werden üblicherweise durch Interpolation bestimmt (gestrichelt gezeichnete Linie in Fig. 7). Für " $Sm^{3+}S$ " ergibt sich auf diese Weise $a = 5,625 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$.

Auffallend ist der Unterschied in den Energieniveauschemata von halbleitenden und metallischen Sulfiden.

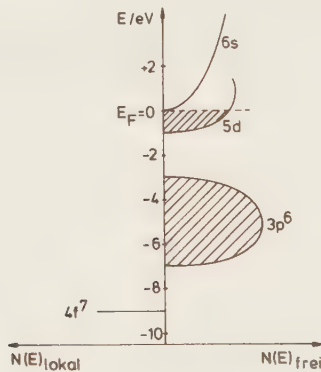
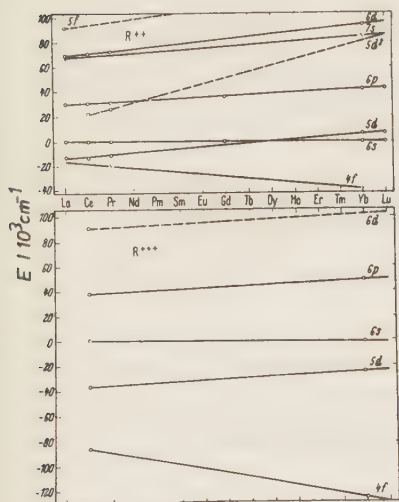


Fig. 8: Energieniveauschema von GdS (nach (21))

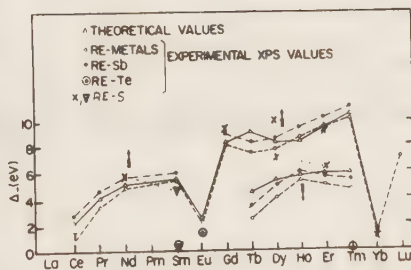
Während in den halbleitenden Monosulfiden das 4f-Niveau in einem Abstand von maximal 1 eV von der Fermienergie zwischen Valenzband und Leitungsbandzuständen liegt, befindet es sich in den metallischen Monosulfiden bis zu 10 eV unterhalb von E_F und damit i.a. noch unter dem 3p-Valenzband.

Fig. 9 zeigt die für freie Ionen berechneten 4f-5d-Abstände und die experimentell beobachteten Bindungsenergien der 4f-Elektronen in verschiedenen SE-Verbindungen.

Die Anomalien am Anfang, in der Mitte und am Ende sind auf die Stabilität der leeren, halbgefüllten und gefüllten 4f-Schale zurückzuführen.



(a)



(b)

Fig. 9: (a) Relative Lage der Konfigurationen von freien SE^{2+} - und SE^{3+} -Ionen bezogen auf das 6s-Niveau (aus (3))

(b) 4f-Bindungsenergien in SE-Metallen und -Verbindungen (aus Photoemissionsmessungen (22); $\times$: (23); ∇ : (21); Δ : (92); Minoritäts ($\downarrow$)- und Majoritäts ($\uparrow$)-Spin-Photoanregungen)

Zum Abschluß werden in Fig. 10 weitere Parameter zusammengestellt, die im Zusammenhang mit dem legierungsinduzierten Phasenübergang in $Sm_{1-x}SE_xS$ diskutiert wurden.

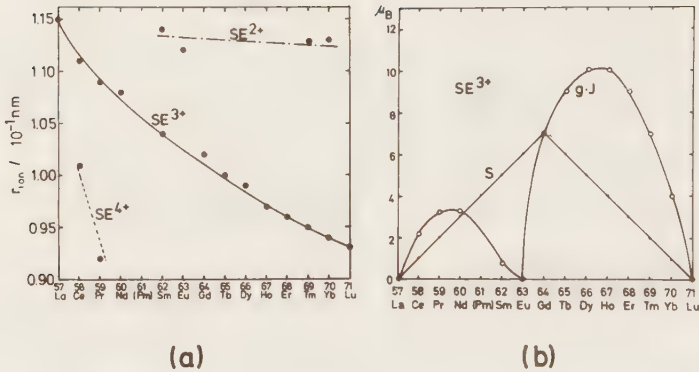


Fig. 10: (a) Ionenradien der Seltenen Erden
(nach (24))

(b) magnetische Momente der Seltenen
Erden (nach (3))

2.2. Das Auftreten von Zwischenvalenzen

Die Seltenen Erden sind die Übergangselemente der 6. Periode, bei denen die 4f-Schale mit 14 Elektronen aufgefüllt wird. Sie kommen in den Konfigurationen



vor. Die 4f-Wellenfunktionen haben verglichen mit den 5d- und 6s-Funktionen eine so geringe räumliche Ausdehnung (Fig. 11) und sind durch die weiter außen liegenden, besetzten 5s- und 5p-Funktionen des Xe-Rumpfes so gut abgeschirmt, daß man ihre Teilnahme an der chemischen Bindung nicht erwartet.

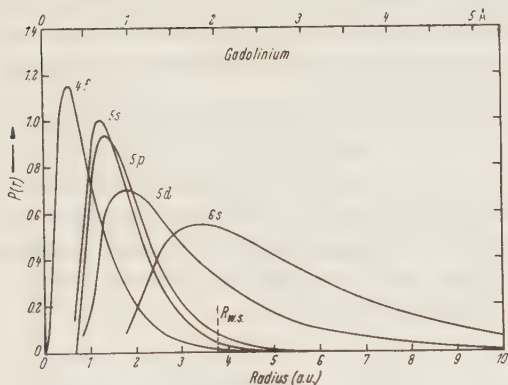


Fig. 11: Radialteil der Wellenfunktion für ein neutrales Gd-Atom mit der Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$ (aus (3))

Wegen der hohen Coulombabstoßung von bis zu 10 eV innerhalb der 4f-Schale (Fig. 12) treten die Seltenen Erden gewöhnlich in einer ganzzahligen Valenz, d.h. einer definierten 4f-Konfiguration auf.

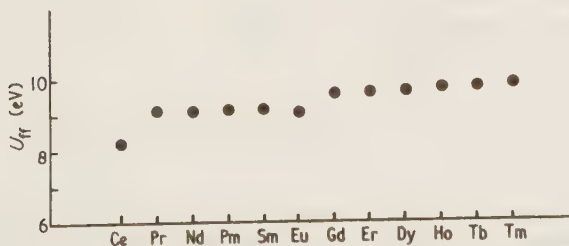


Fig. 12: Die effektive Coulomb-Korrelationsenergie U_{ff} für die Seltenen Erden (aus (25))

Daraus ergibt sich, daß auch im Festkörper der Gesamtdrehimpuls eine gute Quantenzahl bleibt und daß sich der Grundzustand und insbesondere das magnetische Moment nach den Hund'schen Regeln berechnen lassen.

Am Anfang, in der Mitte und am Ende der Reihe gibt es jedoch Elemente, die in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommen (Tab. 1), bei denen also die benachbarten Konfigurationen $4f^n 5d^0$ und $4f^{n-1} 5d^1$ energetisch nahe beieinander liegen. Aus magnetischen Messungen ergab sich aber auch dort i.a. eine wohldefinierte, ganzzahlige Besetzung der 4f-Orbitale.

Z	Element	Konfig. (atom.)	beobacht. Wertigk.	Konfig. (ion.)
(aus (26))				
57	La	$4f^0 5d^1 6s^2$	3	$4f^0$
58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	3; 4	$4f^1; 4f^0$
59	Pr	$4f^3 6s^2$	3; 4	$4f^2; 4f^1$
60	Nd	$4f^4 6s^2$	3	$4f^3$
61	(Pm)			
62	Sm	$4f^6 6s^2$	2; 3	$4f^6; 4f^5$
63	Eu	$4f^7 6s^2$	2; 3	$4f^7; 4f^6$
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	3	$4f^7$
65	Tb	$4f^8 5d^1 6s^2$	3; 4	$4f^8; 4f^7$
66	Dy	$4f^{10} 6s^2$	3	$4f^9$
67	Ho	$4f^{11} 6s^2$	3	$4f^{10}$
68	Er	$4f^{12} 6s^2$	3	$4f^{11}$
69	Tm	$4f^{13} 6s^2$	2; 3	$4f^{13}; 4f^{12}$
70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	2; 3	$4f^{14}; 4f^{13}$
71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	3	$4f^{14}$

Tab. 1: Konfigurationen und Wertigkeiten der Seltenen Erden

Eine Ausnahme macht Cer-Metall (Fig. 13), das bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck eine "Zwischenvalenz" von $+3,1$ hat. Diese für lokalisierte $4f$ -Elektronen unverständliche Erscheinung wurde zunächst durch eine Mischung von gleichzeitig in dem entsprechenden Konzentrationsverhältnis vorhandenen Ce^{3+} - und Ce^{4+} -Ionen erklärt.

Unter Druck bzw. beim Abkühlen zeigt Cer-Metall einen Phasenübergang, bei dem die Kristallstruktur erhalten bleibt, die Dichte aber um ca. 15 % zunimmt.

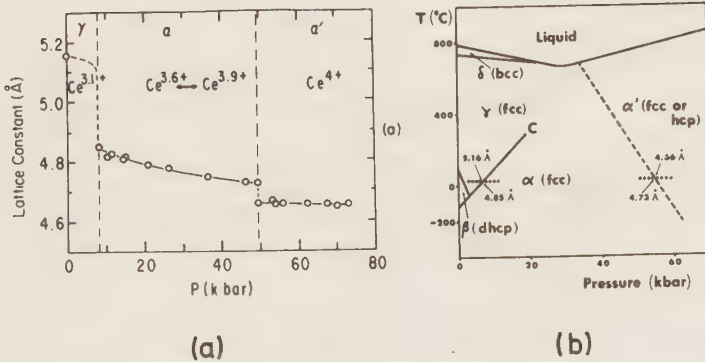
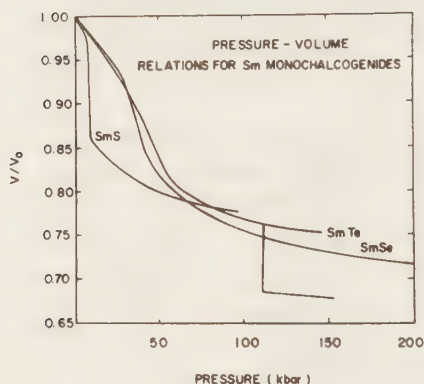


Fig. 13: (a) Druckabhängigkeit der Gitterkonstante von Cer-Metall bei Raumtemperatur (aus (27))
(b) Das (p-T)-Phasendiagramm von Cer-Metall (aus (28))

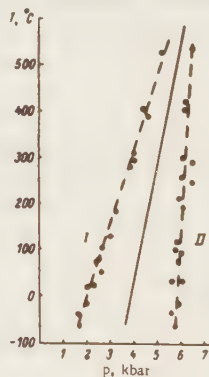
Da gleichzeitig das magnetische Moment verlorengeht, liegt es nahe anzunehmen, es handle sich um einen Übergang in die Konfiguration $[Xe] 4f^0$ entsprechend der Valenz Ce^{4+} . Gitterkonstanten und magnetische Suszeptibilität (29) zeigen jedoch, daß die Konfigurationsänderung zunächst nicht vollständig abläuft, sondern daß es einen Druck- und Tem-

peraturbereich gibt, in dem dem Cer weiterhin eine "Zwischenvalenz" von nun + 3,6 bis + 3,9 zugeschrieben werden muß.

Die gleiche Situation wurde vor einigen Jahren in SmS gefunden. Unter einem Druck von 6,5 kbar geht SmS vom Halbleiter Sm^{2+}S unter isostruktureller Volumenkontraktion in ein goldenes Metall über.



(a)



(b)

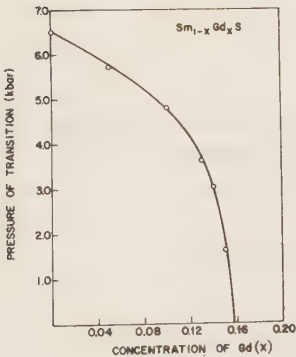
Fig. 14: (a) Relative Volumenänderung von SmS unter Druck (aus (30))

(b) Das (p-T)-Phasendiagramm von SmS (aus (31))

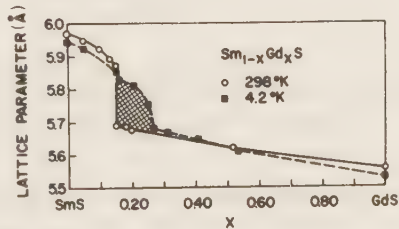
Die Gitterkonstante des metallischen SmS entspricht nicht derjenigen, die sich aus dem Sm^{3+} -Ionenradius ergeben würde, sondern sie ist größer. Es ist üblich geworden, aus dieser Abweichung der Gitterkonstanten durch eine lineare Interpolation zwischen $a(\text{Sm}^{2+}\text{S})$ und $a(\text{Sm}^{3+}\text{S})$ den Wert für die Zwischenvalenz zu ermitteln. Mit den in Fig. 7 angegebenen Werten erhält man aus Fig. 14 eine Sm-Valenz von ca. + 2,8 unmittelbar nach dem Phasenübergang.

Dieser Zwischenwert wird durch die Größe der magnetischen Suszeptibilität bestätigt, die bei Raumtemperatur zwischen den Suszeptibilitäten von Sm^{2+}S und $\text{Sm}^{3+}\text{Pd}_3$ liegt (s. Fig. 19, $T = 300 \text{ K}$).

Besonders interessant ist, daß Übergangsdruck und -temperatur auch hier, wie beim Cer-Metall (32, 33), durch Zulegieren anderer Elemente beeinflusst werden können. So kann z.B. durch Zusatz von ca. 16 % des metallischen GdS die Phasenumwandlung vom isolierenden zum zwischenvalenten, metallischen SmS von 6,5 kbar auf Atmosphärendruck gesenkt werden, was die eingehendere Untersuchung des Phänomens "Zwischenvalenz" bequemer macht (Fig. 15).



(a)



(b)

Fig. 15: (a) Abnahme des kritischen Drucks in $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ (aus (34))

(b) HL-M-Übergang in $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ bei Atmosphärendruck (aus (35))

Beim Abkühlen wird die metallische Phase von Proben mit $x < 0,3$ wieder instabil. Das Gitter dehnt sich aus, und es findet eine z.T. explosionsartig ablaufende Rückwand-

lung in den halbleitenden Zustand statt (Fig. 16).

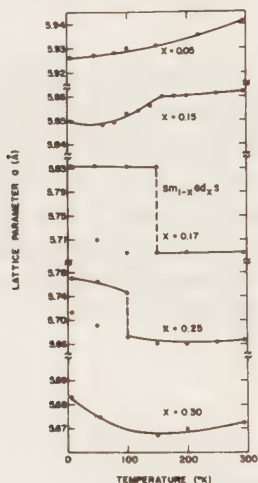


Fig. 16: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter in $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ (aus (34))

Die große Volumenänderung ist eine Folge der Restabilisierung der $4f^6$ -Konfiguration des Sm-Ions.

Zwischenvalenzen wurden außer bei Cer-Metall und SmS auch bei anderen SE-Verbindungen und -Legierungen gefunden, so z.B. bei SmB_6 (36, 37) EuCu_2Si_2 (38) oder CePd_3 (39). In den Übersichtsartikeln (27, 40) und den Konferenzberichten (41, 42, 43) sind die experimentell beobachteten Eigenschaften von zwischenvalenten SE-Systemen zusammengefaßt. Hier seien am Beispiel des SmS lediglich einige im folgenden wichtige Aspekte herausgegriffen.

Die Vermutung, daß die beobachtete Zwischenvalenz durch statische Mischung von Sm^{2+} - und Sm^{3+} -Ionen verursacht wird, erwies sich als nicht richtig.

Mößbauerspektren, mit deren Hilfe sich die Valenzverteilung unmittelbar messen läßt, zeigen, daß in metallischem SmS (durch Druck oder durch Legieren erzeugt) nur

eine "Art" von Sm-Ionen mit einheitlicher Isomerieverschiebung vorhanden ist, die der aus der Gitterkonstanten hergeleiteten Zwischenvalenz entspricht (Fig. 17).

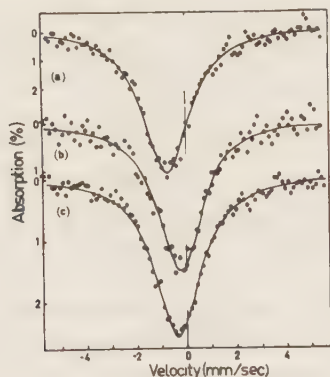


Fig. 17: Isomerieverschiebung in halbleitendem und metallischem SmS
a) SmS bei Atmosphärendruck,
b) SmS bei 11 kbar, c) $\text{Sm}_{.77}\text{Y}_{.23}\text{S}$ bei Atmosphärendruck (aus (47))

Dieses Ergebnis allein macht die betrachteten Verbindungen noch nicht interessant. Auch Eu_3S_4 zeigt bei Raumtemperatur eine Mößbauer-Resonanzlinie bei einer mittleren Isomerieverschiebung, die einer Eu-Valenz von + 2,66 entspricht. Hier wird der Zwischenwert in der Valenz wie in Fe_3O_4 mit einem schnellen Valenzausgleich zwischen benachbarten (2+)- und (3+)-Ionen durch thermisch angeregtes Hüpfen erklärt (45).

Wenn die für die Anregung nötige Temperatur unterschritten wird, friert das Hüpfen ein, und es werden beide Wertigkeiten gleichzeitig beobachtet (Fig. 18). Im gleichen Temperaturbereich verzerrt sich das Kristallgitter, so daß verschiedenwertige Ionen nun nicht mehr auf äquivalenten Gitterplätzen sitzen (Eu_3S_4 : $T_{\text{krit}} = 168 \text{ K}$ (46)).

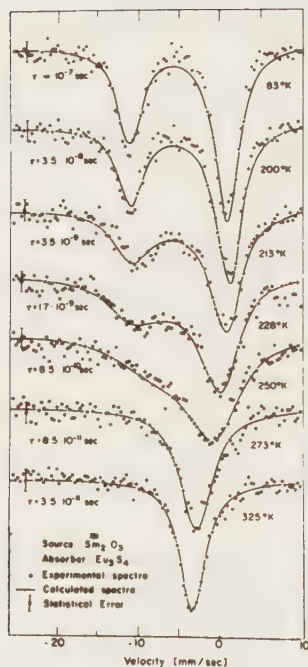


Fig. 18: Abnahme der Hüpf Frequenz in Eu_3S_4
mit abnehmender Temperatur (aus (45))

Derartige Systeme, in denen eine Anregungsenergie nötig ist, um Zwischenvalenzen zu erzeugen, nennt Varma (40) "inhomogen" gemischt valent.

"Homogen" gemischt valente Systeme sind bis $T = 0$ zwischenvalent.

Die für homogen gemischt valente Systeme als typisch angesehenen Eigenschaften sind in Fig. 19 - 21 dargestellt:

- Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ist ungewöhnlich (ev. mit einem Maximum bei tiefen Temperaturen (29,47)).
- Permanente magnetische Momente und magnetische Ordnung fehlen.
- Die elektronische spezifische Wärmekapazität ist ungewöhnlich hoch.
- Die Mößbauermessungen zeigen nur eine Resonanzlinie mit temperaturunabhängiger Isomerieverschiebung.

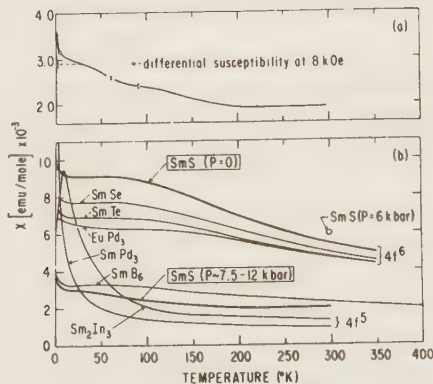


Fig. 19: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von verschiedenen Sm-Verbindungen und SmS unter Druck (aus (48))

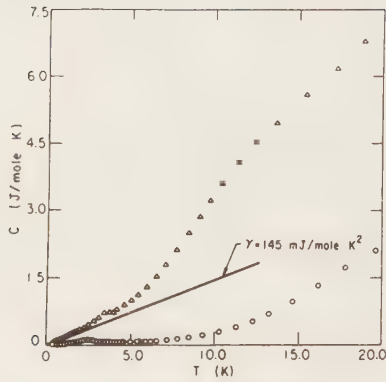


Fig. 20: Spezifische Wärmekapazität von SmS bei ca. 15 kbar (Δ) und bei Atmosphärendruck ($\circ$) (aus (49))

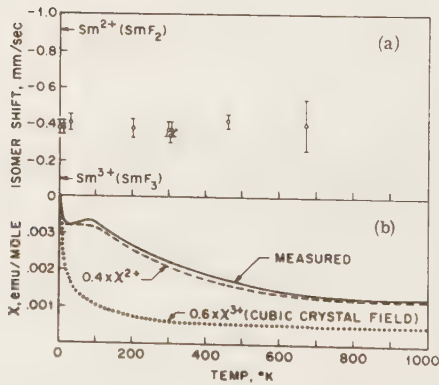


Fig. 21: Isomerieverschiebung in SmB_6 (aus (37))

Bei hohen Temperaturen sind "homogen" und "inhomogen" gemischt valente Systeme experimentell nicht zu unterscheiden. Daher wird im folgenden der Begriff "Zwischenvalenz" immer dann gebraucht, wenn bekannt ist, daß nur eine Mößbauerlinie bei einer mittleren Isomerieverschiebung auftritt.

2.3. Zur Theorie der Zwischenvalenz

Da die Einbettung magnetischer Zustände mit mehr oder weniger lokalisierten Wellenfunktionen in die Bandzustände der Metalle und die Wechselwirkungen zwischen beiden ein grundsätzliches und immer noch nicht vollkommen gelöstes Problem der Festkörperphysik sind, haben Zwischenvalenzen bei Seltenen Erden und die damit verbundenen quantenmechanischen Vorgänge in den letzten Jahren großes Interesse gefunden. Die besondere Herausforderung besteht darin, einen Mechanismus zu finden, durch den bis $T = 0$ eine ganzzahlige Besetzung der 4f-Zustände umgangen werden kann.

Gegenwärtig wird auf ganz verschiedenartigen Wegen versucht, den Phasenübergang und die zwischenvalente Phase in theoretischen Modellen zu beschreiben.

Eine notwendige Voraussetzung für die beobachteten Erscheinungen scheint zu sein, daß ein lokalisierter 4f-Zustand in der Nähe der Unterkante eines leeren Leitungsbandes oder nahe der Fermikante liegt. Durch Druck- oder Temperaturänderung oder durch Legieren wird der 4f-Zustand durch die Fermikante hindurchgeschoben, wobei die Zahl der Elektronen im lokalisierten Zustand vermindert wird.

a) Der Phasenübergang

Reine Verbindungen

Hirst (50) geht in seiner vielfach benutzten Näherung von den durch die große Coulomb-Wechselwirkung bestimmten reinen Konfigurationen der freien Ionen aus und beschreibt den Phasenübergang als Crossover von zwei benachbarten Konfigurationen $4f^n$ und $4f^{n-1}$. Im Hinblick auf eine mögliche Valenzmischung muß das Crossover an der Fermikante stattfinden. Wenn der Kristallfeld-Grundzustand der Konfiguration $4f^n$ z.B. unter Anwendung von äußerem Druck die Fermikante kreuzt, verschwindet die Anregungsenergie für Elektronentransfer ins Leitungsband, das n-te Elektron wird frei und das Ion bleibt in der Konfiguration $4f^{n-1}$ zurück.

Dieser Vorgang läuft als Funktion des Drucks kontinuierlich ab, weil mit zunehmender Elektronenzahl im Leitungsband die Fermienergie angehoben wird und ein weiterer Elektronentransfer nur durch Druckerhöhung erreicht werden kann (50).

Falicov et al. (51,52,28) betrachten das Verhalten von thermisch aus hochlokalisierten 4f-Zuständen ins 5d-6s-Leitungsband angeregten Elektronen als Funktion der Temperatur. Der kritische Parameter in der Theorie ist die Coulomb-Anziehung G zwischen einem 4f-Loch und einem 5d-6s-Leitungselektron. Die Besetzung des Leitungsbandes ändert sich kontinuierlich mit der Temperatur, solange G einen kritischen Wert G_c nicht überschreitet, der durch das Verhältnis der Coulombanziehung zur Teilchen-Loch-Anregungsenergie Δ bei $k = 0$ gegeben ist.

Wird $G > G_c \approx 0,6\Delta$, so gibt es bei $T = T_c$ einen Sprung in den Besetzungszahlen. Die Änderung der Besetzung eines 4f-Niveaus ist stets ± 1 , d.h. gemischte Valenzen treten nicht auf.

Neuere Modellrechnungen, die auf dem Falicov-Modell basieren, enthalten häufig den Druck oder das Volumen und nicht die Temperatur als Parameter (z.B. (53), (54)).

Da die Konfigurationsänderung von $4f^n$ nach $4f^{n-1}$ mit einer Abnahme des Ionenradius um ca. 10 % verbunden ist, besteht trotz fehlender Symmetrierniedrigung eine starke Rückwirkung auf das Kristallgitter. Erst, wenn der Zusammenhang zwischen elastischen und elektronischen Eigenschaften in der Rechnung berücksichtigt wird, ergeben sich die im Experiment beobachteten diskontinuierlichen Übergänge und zwischenvalenten Phasen (50,55,56).

Lösungsreihen

Ghatak et al. (57) und Schweitzer (58) betrachten den Phasenübergang in einem verallgemeinerten Falicov-Modell speziell für Lösungsreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}$. Die d-Elektronen der SE^{3+} -Substituenden werden wie die angeregten Sm-d-Elektronen in Wannier-Zuständen beschrieben. Der Phasenübergang ist eine Folge der d-Band-Absenkung durch Änderung von Besetzungszahlen und Volumen. Wenn explizit der Energieunterschied zwischen Sm-d-Zuständen und SE^{3+} -d-Zuständen berücksichtigt würde, wie in (58) angedeutet wird, so sollten sich mit diesem Ansatz die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Abhängigkeiten von der Ordnungszahl des SE^{3+} -Substituenden erklären lassen (s. 4.2.6.). Quantitative Betrachtungen sind jedoch schwierig und können hier nicht vorgenommen werden.

Eine andere Beschreibung scheint auf der Basis des Mott-Modells möglich zu sein.

Mott ist es gelungen, den HL-M-Übergang von hoch-dotiertem Si oder Ge zu erklären, indem er die Existenz von schwach gebundenen, großen, wasserstoffähnlichen Exzitonen mit dem Radius a_H annahm und den Phasenübergang als Folge des Überlappens der Exzitonen bei einer kritischen Dichte n_C beschrieb. Dabei ist a_H allein durch das Wirtsgitter bestimmt.

Das Mott-Kriterium (59) besagt, daß am Phasenübergang

$$n_C^{1/3} \cdot a_H \approx 0,25$$

ist, wobei $a_H \sim K_{st}$ und K_{st} die statische Dielektrizitätskonstante des Wirtsgitters ist. Experimentell hat sich gezeigt, daß das Mott-Kriterium in der modifizierten Form

$$n_C^{1/3} \cdot a_H^* = 0,26 \pm 0,05$$

in einer großen Zahl verschiedener Wirtsgitter und für einen weiten Bereich von a_H^* und n_C gilt. Dabei ist nun der Radius a_H^* nicht mehr allein als Eigenschaft des Wirtsgitters und unabhängig vom speziellen Verunreinigungsatom anzusehen, sondern er ist mit einer realistischen, für die Verunreinigung typischen Wellenfunktion für den lokalisierten Zustand verbunden (60).

Für die in $Sm_{1-x}SE_x^{3+}S$ beobachteten Übergangskonzentrationen (4.2.1.) ergeben sich Radien von ca. $2 \cdot 10^{-1} nm$ und eine systematische Abhängigkeit von a_H^* von der Ordnungszahl, so daß auch ein Exzitonbild mit fest gebundenen Exzitonen für die Beschreibung der Eigenschaften im halbleitenden Bereich vertretbar erscheint. Fig. 22 zeigt ein mögliches Energieniveauschema.

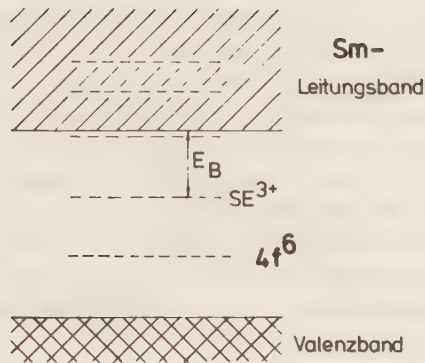


Fig. 22: Verunreinigungszustände in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$

Kasuya et al. (61) berücksichtigen zusätzlich zur Coulomb-Wechselwirkung die magnetische 4f-5d-Austauschwechselwirkung ("magnetisches Exziton"). Das "magnetic-impurity-model" das zur Beschreibung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften von niedrig dotierten Eu-Chalkogeniden entwickelt wurde, hat Kasuya (in (41)) auch auf $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ und $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ angewandt.

Für die Anwendung eines exzitonischen Modells im halbleitenden Bereich der $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ -Lösungsreihen sprechen u.a. die zu kleine elektrische Leitfähigkeit (62), der Temperaturkoeffizient des Widerstandes (34), die zu großen Gitterparameter, die Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Austauschwechselwirkung und die Magnetfeldabhängigkeit des Phasenübergangs (4.2.). Dagegen spricht, daß sich in dem betrachteten Konzentrationsbereich die Leitfähigkeit in dem verwandten $\text{Eu}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ nicht einfrieren läßt (3) und damit nicht thermisch aktiviert zu sein scheint.

b) Beschreibung des zwischenvalenten Mischzustandes
bei $T = 0$.

Nach Hirst (50) tritt Zwischenvalenz in der Nähe des Konfigurations-Crossovers ein, wenn an der Fermikante die Anregungsenergie zwischen benachbarten Konfigurationen verschwindet und Leitungselektronen von den energetisch gleichwertigen Konfigurationen $4f^n$ und $4f^{n-1}$ spontan emittiert bzw. absorbiert werden können. Dieser Vorgang ist gleichbedeutend mit einer Fluktuation einzelner Ionen zwischen den beiden Konfigurationen (Inter-Configuration-Fluctuation = ICF) (s. Fig. 4b). Die Fluktuationsfrequenz liegt in der Größenordnung $\Delta/\hbar$. Für (50)

$$\Delta = \pi \cdot |V_{\text{mix}}|^2 \cdot N(E_F)$$

(V_{mix} Matrixelement, das die beiden Konfigurationen mischt, $N(E_F)$ Zustandsdichte an der Fermikante)

sind Werte von einigen hundertstel eV typisch.

Der ICF-Zustand kann in dem von Schröder (63) eingeführten "breathing-shell"-Modell veranschaulicht werden (64). Fig. 23 zeigt einen "breathing"-Mode in SmS.

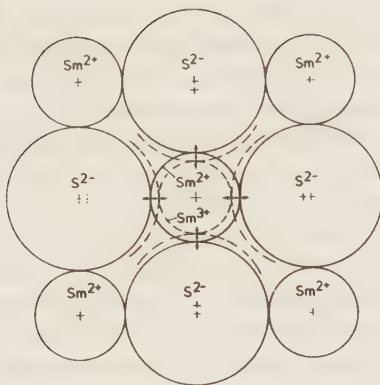


Fig. 23: (100)-Fläche des SmS im ICF-Zustand,
Beschreibung in "breathing-shell"-
Modell.

Hat an einem Gitterpunkt ein Konfigurationswechsel von Sm^{2+} nach Sm^{3+} stattgefunden, so ist dort ein Gebiet niedrigen Gitterdrucks entstanden, in das sich die umliegenden S^{2-} -Ionen hineinbewegen. Wegen der Entartung der beiden Konfigurationen ist dieser Zustand jedoch nicht stabil. Sm^{3+} nimmt wieder ein Elektron auf, die Sm-Hülle wird größer, und die S^{2-} -Ionen bewegen sich in die entgegengesetzte Richtung.

Der ICF-Zustand macht sich demnach durch Schwingungen der dichtest-gepackten S^{2-} -Ebenen gegeneinander bemerkbar, während die Schwerpunkte der Sm-Ionen im wesentlichen unbeeinflusst bleiben, und wirkt sich damit auf die Frequenz der longitudinal-optischen Phononen am L-Punkt der Brillouinzone aus (64).

Nach Auffassung von Varma (40) und Gonçalves da Silva et al. (65) ist ein solches dynamisches Modell bei $T = 0$ nicht haltbar und der ICF-Zustand kein quantenmechanischer Grundzustand, da das Elektronenhüpfen der Stationaritätsbedingung für den Grundzustand widerspricht. Varma (40) konstruiert daher den Mischzustand ψ_{mix} als Linearkombination aus den Wellenfunktionen der reinen Konfigurationen φ_{4f^n} und φ_{4f^n-15d}

$$\psi_{\text{mix}} = a \cdot \varphi_{4f^n} + b \cdot \varphi_{4f^n-15d}$$

Dieser Hybridzustand zwischen 4f- und 5d-Niveaus benachbarter Ionen liegt mit einer Breite von $10^{-1} - 10^{-2}$ eV und einer sehr hohen Zustandsdichte unmittelbar an der Fermikante. Experimentell macht sich dies in den elektrischen Transporteigenschaften (62), dem Kompressionsmodul (66) und der elektronischen spezifischen Wärmekapazität (49) bemerkbar.

Das Verhältnis

$$R = \frac{|a|^2}{|b|^2}$$

entspricht der beobachteten mittleren Valenz. R ist gegen Änderungen des 4f-5d-Abstandes sehr empfindlich und daher durch Druck und Legieren leicht zu beeinflussen. Die Vorstellung einer "fluktuierenden Valenz" ist nach Varma nur insofern gerechtfertigt, als wegen der nicht unendlich scharfen Energie der f-Elektronen bei dicht aufeinanderfolgenden "Momentaufnahmen" des Systems das Verhältnis R nicht konstant ist, sondern um einen Mittelwert R_0 schwankt. Die Fluktuationsfrequenz $\omega = \Delta/\hbar$ ist dann durch die f-Bandbreite Δ gegeben.

Bandbreiten von $10^{-1} - 10^{-2}$ eV entsprechen Frequenzen von $10^{13} - 10^{12}$ Hz. Das Ergebnis experimenteller Beobachtung

gen ist damit prinzipiell davon abhängig, ob die Meßfrequenz größer oder kleiner ist als die Fluktuationsfrequenz. Relativ "langsame" Messungen wie magnetische Suszeptibilität (48), Röntgenbeugung (z.B. (30, (67), (68)), Streuung thermischer Neutronen (70) oder Mößbauerresonanz (37,44) liefern daher den mittleren Wert R_0 , während "schnelle" Messungen wie Photoemission (XPS(71), UPS(72)), Absorption charakteristischer Röntgenstrahlung (69) oder Energieverlust von Elektronen (ELS(73)) wie eine Summe von Momentaufnahmen der Valenzverteilung wirken und eine additive Überlagerung der charakteristischen Übergänge der beteiligten Konfigurationen zeigen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Mößbauermeßzeit von ca. 10^{-9} s (gegeben durch die Lebensdauer des benutzten Mößbauerniveaus) als obere und die XPS-Meßzeit von ca. 10^{-15} s (gegeben durch den Abstand der Multipletts der Endzustände der benachbarten Konfigurationen) als untere Grenze für die Fluktuationszeit angesetzt.

Gonçalves da Silva und Falicov (65) zeigen, daß sich die Vorstellung von "echten" Fluktuationen vermeiden läßt, wenn man den Mischzustand als Zwei-Niveau-Schema beschreibt, das als Grundzustand ein unmagnetisches Singulett und als angeregten Zustand ein magnetisches Dublett besitzt. Nach einer Erweiterung dieses Ansatzes läßt sich insbesondere das für gemischt valente Systeme oft als typisch angesehene Suszeptibilitätsmaximum bei tiefen Temperaturen verstehen (74,75,47).

Bei $T > 0$ entfallen die Bedenken gegen das "Elektronenhüpfen" natürlich und ICF- bzw. "breathing shell"-Modell sind zulässige Beschreibungen für den Mechanismus der Valenzmischung.

3. Probenpräparation und Meßverfahren

Die Seltener-Erd-Chalkogenide haben komplizierte Phasendiagramme und sind schwierig zu präparieren (76). Da bereits geringfügige Abweichungen in der Stöchiometrie drastische Änderungen in den physikalischen Eigenschaften zur Folge haben (z.B. (77)), erfordert die Probenherstellung besondere Sorgfalt.

Wie Fig. 24 zeigt, stimmen die Eigenschaften von Mischreihen, die von verschiedenen Arbeitsgruppen hergestellt wurden, in wesentlichen Punkten nicht überein. Daher wurden im Rahmen dieser Art die bereits untersuchten Lösungsreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ und $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ noch einmal präpariert, um mit den übrigen Substitutionsreihen vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

Die für den Phasenübergang und den Valenzzustand relevanten Größen lassen sich, wie aus 2.2. hervorgeht, in einfacher Weise aus den Gitterparametern und der magnetischen Suszeptibilität herleiten. Anhand der Änderung des optischen Reflexionsvermögens läßt sich der HL-M-Übergang unmittelbar verfolgen.

Eine direkte Valenzbestimmung mit Hilfe der Mößbauerresonanz des Sm war leider nicht möglich, da keine geeignete Quelle vorhanden war. Es konnten daher nur vergleichende Messungen an verwandten Eu-Verbindungen durchgeführt werden.

3.1. Probenpräparation

Aus den umfangreichen Phasendiagrammen der SE-Chalkogenide wurden hier die kubischen Modifikationen untersucht, d.h. die Monochalkogenide mit NaCl-Struktur (fcc) und die höheren Sulfide SES_y (SE-Seltene Erde, $1,33 \leq y \leq 1,50$) mit Th_3P_4 -Struktur (bcc). Die möglichen Präparationsverfahren sind in (76) ausführlich beschrieben.

In Tab. 2 sind die hier durchgeführten Reaktionen zusammengestellt.

<u>Vorreaktion</u>		<u>Homogenisieren*</u>		<u>Homogenisieren*</u>	
Sm_2O_3 Gd_2O_3 Eu_2O_3 $CaCO_3$	$\xrightarrow[1-2\text{ d}]{1300\text{ K}, H_2S\text{-Strom}}$	$SmS_{1,5}$ $GdS_{1,5}$ EuS CaS (homogen)	$\xrightarrow[4-5\text{ h}]{2300\text{ K}}$ anschließend abgeschreckt	$SmS_{1,5}$ $GdS_{1,5}$ EuS CaS LaS PrS SmS GdS TbS DyS HoS YbS $SmSe$ $GdSe$ YSe	$\xrightarrow[4-5\text{ h}]{2300\text{ K}}$ anschließend abgeschreckt
$La + S$ $Pr + S$ $Sm + S$ $Gd + S$ $Tb + S$ $Dy + S$ $Ho + S$ $Yb + S$ $Sm + Se$ $Gd + Se$ $Y + Se$	$\xrightarrow[evakuierte\ Quarzampulle]{1000\text{ K}}$	LaS PrS SmS GdS TbS DyS HoS YbS $SmSe$ $GdSe$ YSe	$\xrightarrow[4-5\text{ h}]{1900\text{ K}}$ anschließend abgeschreckt	LaS PrS SmS GdS TbS DyS HoS YbS $SmSe$ $GdSe$ YSe	$\xrightarrow[4-5\text{ h}]{2300\text{ K}}$ anschließend abgeschreckt

Tab. 2: Herstellung der Ausgangssubstanzen für die Mischreihen

(*) Das zu Tabletten gepreßte Pulver aus der Vorreaktion befindet sich unter ca. 1 Pa Reinst-Argon in zugeschweißten Mo-Tiegeln.

Die halbleitenden Verbindungen $\text{SmS}_{1,50}$, $\text{GdS}_{1,50}$, EuS , SmS , YbS und SmSe haben in pulverisierter Form eine grau-schwarze bis grau-braune Farbe, CaS ist hell-weiß, und alle übrigen Verbindungen haben einen gelb-goldenen, metallischen Glanz.

Alle Verbindungen sind in der angegebenen stöchiometrischen Zusammensetzung relativ unempfindlich gegen Luft-sauerstoff. Sie besitzen jedoch einen weiten Homogenitätsbereich, in dem sich ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften erheblich ändern können. Dies muß bei der Herstellung von Mischreihen sorgfältig beachtet werden.

Alle Mischreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ wurden daher aus nur zwei verschiedenen Ausgangsmaterialien SmS hergestellt, die bezüglich ihrer Gitterparameter und ihrer magnetischen Suszeptibilität innerhalb der Meßgenauigkeit ununterscheidbar waren. Es wurde außerdem darauf geachtet, daß alle Proben nach demgleichen Arbeitsablauf präpariert wurden, so daß stöchiometrische Abweichungen zwischen verschiedenen Lösungsreihen möglichst klein gehalten wurden.

Zur Herstellung der Mischreihen wurden die entsprechenden Mengen der Randphasen gut miteinander vermischt und wie in Tab. 2 angegeben homogenisiert.

Die Bedeutung sorgfältiger Probenpräparation für die Eigenschaften der Mischreihen wird aus Fig. 24 deutlich, wo drei Phasendiagramme der Mischreihe $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ miteinander verglichen werden. Fig. 24a und 24b stammen von derselben Arbeitsgruppe (68,34); Ohashi et al. (78) finden im wesentlichen Übereinstimmung mit (34), meinen aber, daß ihre Druckexperimente bei höheren Temperaturen auf eine weitere halbleitende Phase im Bereich kleiner Gd-Konzentrationen schließen lassen.

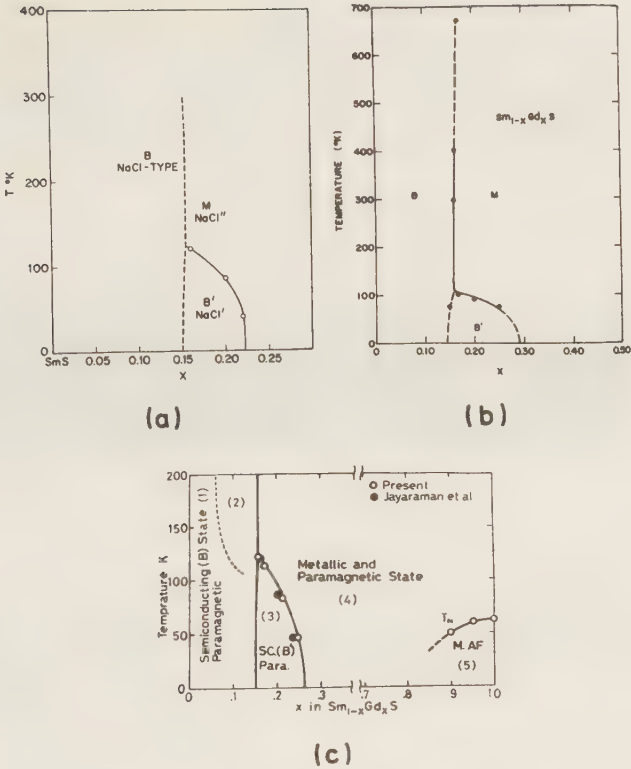


Fig. 24: (x,T) -Phasendiagramm von $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$

- a) (aus (68))
- b) (aus (34))
- c) (aus (78))

3.2. Bestimmung der Gitterparameter

Zur Ermittlung der Phasenreinheit und der Gitterparameter wurden Röntgenbeugungsmessungen in einer Debye-Scherrer-Kamera durchgeführt (Kameradurchmesser: 57,4 mm, Strahlung: Cr-K_α). Dazu müssen die Proben in Pulverform vorliegen. Bei nicht zu kleinen Kristalliten ist die Schärfe der Röntgenreflexe ein Maß für die Homogenität der Probe. Phasenunreinheiten zeigen sich mit einer Nachweisempfindlichkeit von ca. 2 % durch zusätzliche Reflexe.

Alle untersuchten Proben waren trotz der Pulverisierung an Luft im Rahmen der Meßgenauigkeit frei von Oxiden oder ähnlichen Umsetzungsprodukten, und die Reflexe waren scharf. Fig. 25 und Fig. 26 zeigen typische Beugungsdiagramme von Verbindungen mit NaCl-Struktur und Th_3P_4 -Struktur.

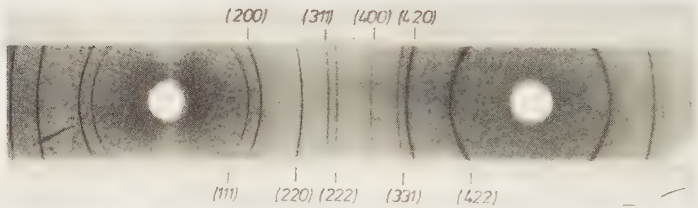


Fig. 25: Debye-Scherrer-Diagramm von SmS
(NaCl-Struktur)

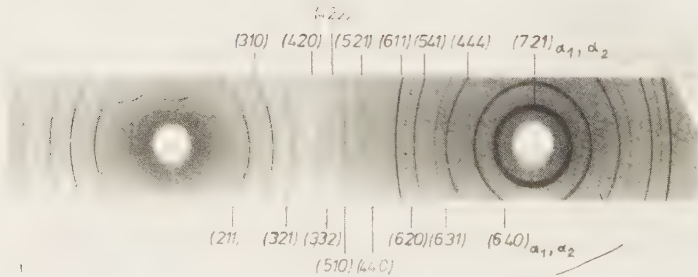


Fig. 26: Debye-Scherrer-Diagramm von SmS_{1.33}
(Th₃P₄-Struktur)

Problematisch ist die notwendige Pulverisierung bei den druckempfindlichen Proben im halbleitenden Bereich der $\text{Sm}_{1-x}\text{Se}_x^{3+}$ -S-Lösungsreihen (s. Fig. 15a). Es ist nicht auszuschließen, daß durch das Mörsern das Zweiphasengebiet (s. Fig. 37) künstlich vergrößert wurde. Die Übergangskonzentration x_{krit} für den HL-M-Übergang wurde jedoch nicht verändert, wie der Vergleich mit der Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität (Fig. 38) zeigt, die an nicht pulverisierten Proben gemessen wurde.

Zur Ermittlung der verfeinerten Gitterkonstanten a wurden die geometriebedingten systematischen Fehler der Debye-Scherrer-Anordnung mit Hilfe der empirischen Korrekturfunktion (79)

$$f(\theta) = \frac{\cos^2\theta}{2} \cdot (1/\theta + 1/\sin\theta)$$

korrigiert, indem für $\theta \geq 30^\circ$ die lineare Extrapolation von $a(f(\theta))$ gegen $f(\theta) = 0, (\theta = 90^\circ)$ durchgeführt wurde. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmte Genauigkeit in a war stets besser als $\pm 0,002 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$.

3.3. Röntgenbeugungsmessungen unter Druck

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten unter Druck ($0 \leq p \leq 60 \text{ kbar}$) wurde eine nach den Bridgman-Prinzip arbeitende Druckzelle benutzt (Fig. 27).

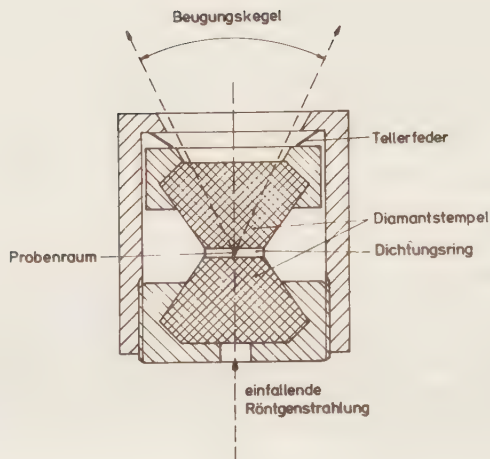


Fig. 27: Druckzelle für Röntgenbeugungsmessungen.

Zwei Diamantstempel drücken auf einen Dichtungsring, in dessen Mitte sich die Probe gemischt mit einem Druckstandard (hier: NaCl) und aufgeschwemmt in einem Druckübertragungsmedium (hier: Gemisch Isoamylalkohol/n-Pentan, 1:1) befindet. Unter Druck verformen die Diamantstempel den Dichtungsring, wodurch die Zelle abgedichtet wird. Das flüssige Druckübertragungsmedium sorgt für hydrostatischen Druck. Die Stempel werden in einer Debye-Scherrer-Anordnung durchstrahlt. Wegen der konstruktionsbedingten Beschränkung des Öffnungswinkels, $4\theta < 60^\circ$ muß eine möglichst kurzwellige Röntgenstrahlung benutzt werden (hier: Mo-K α).

Zur Druckbestimmung wurden der (200)- und (220)-Reflex des NaCl-Standards herangezogen und die Eichkurve von Syassen (80) zugrunde gelegt. Die Gitterkonstanten der Proben wurden jeweils aus dem Mittelwert von (111)-, (200)- und (220)-Reflex bestimmt. Aus der Ablesegenauigkeit für die Beugungswinkel von ca. $\pm 0,03$ mm ergibt sich im Winkelbereich $2\theta \leq 15^\circ$ bei der Auswertung eines Einzelreflexes ein maximaler statistischer Fehler $\pm 0,01 \cdot 10^{-1}$ nm in der Gitterkonstanten und damit von ca. ± 2 kbar im Druck in dem hier betrachteten Druckbereich. (Zusammenarbeit mit H. Balster).

3.4. Magnetische Messungen

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität zwischen 300 K und 3 K wurden in der in Fig. 28 skizzierten Faraday-Anordnung durchgeführt.

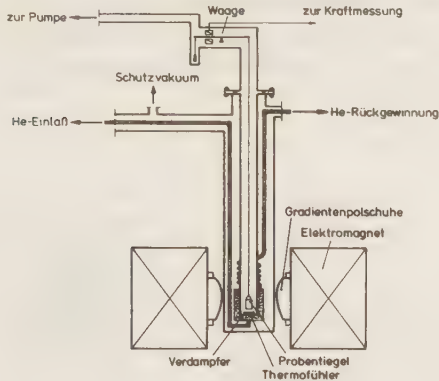


Fig. 28: Skizze der Faraday-Anordnung

Paramagnetische Substanzen erfahren in einem inhomogenen Magnetfeld eine Kraft K_x parallel zum Feldgradienten dH/dx , die durch

$$K_x = \chi_m \cdot m \cdot H \cdot (dH/dx)$$

(χ_m Massensuszeptibilität, m Probenmasse)

gegeben ist. Die Kraft wird als Gewichtsänderung der Probe in einem horizontalen Magnetfeld H mit dazu senkrechtem dH/dx bestimmt. Die Polschuhe sind so geformt, daß $H \cdot (dH/dx)$ über einen Bereich von 2 cm konstant ist. Feldstärke und Feldgradient können in dieser Anordnung nicht unabhängig voneinander geändert werden. Wegen der geringen Suszeptibilität der Proben wurde

hier bei $H \cdot (dH/dx) = 7,7 \cdot 10^{12} \text{ A}^2 \text{ m}^{-3}$ gemessen; das Magnetfeld beträgt dann $8 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$.

Für Untersuchungen in hohen Magnetfeldern ($0 \leq H \leq 8 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}$) wurde ein Probenvibrationsmagnetometer (PAR, Modell 150A) verwendet, das in (81) ausführlich beschrieben ist. Fig. 29 zeigt eine Skizze der Meßanordnung.

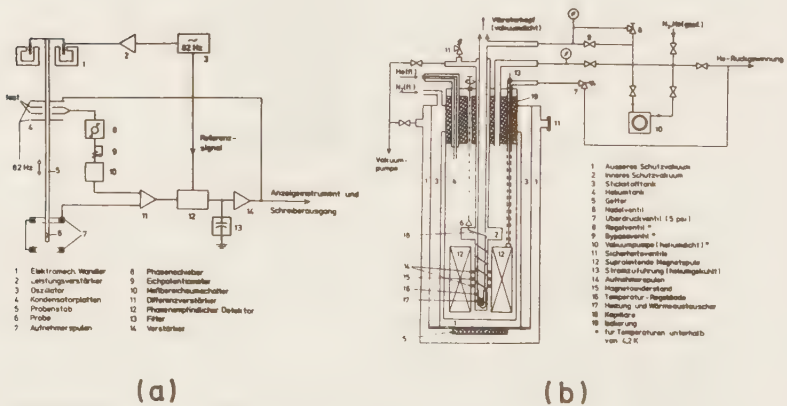


Fig. 29: Meßaufbau des Probenvibrationsmagnetometers (nach (81))

(a) Blockschaltbild
(b) Meßanordnung

Die Probe wird im Bereich der Aufnehmerspulen mit einer Frequenz von 82 Hz sinusförmig bewegt. Die dabei in den Spulen induzierte Spannung ist proportional zum magnetischen Moment der Probe und zu Amplitude und Frequenz der Schwingung, aber unabhängig vom äußeren Magnetfeld. Bei bekannter Amplitude und Frequenz läßt sich aus dem Meßsignal die Magnetisierung ableiten.

Im Bereich höherer Substituenden-Konzentrationen wird für einige der Mischreihen antiferromagnetische Ordnung erwartet. Ein solcher Phasenübergang macht sich bei Pulverproben durch ein Maximum in der Anfangssuszeptibilität χ_A bemerkbar (82). Zur Messung von χ_A wurde die in Fig. 30 skizzierte Wechselfeld-Induktionsanordnung benutzt, die bei Feldfrequenzen von 10 - 100 Hz, Feldstärken von $10^2 - 10^4 \text{ Am}^{-1}$ und im Temperaturbereich 2 - 300 K betrieben werden kann.

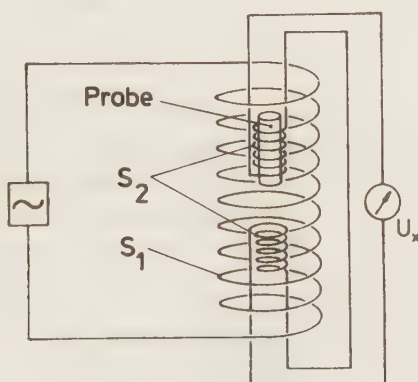


Fig. 30: Wechselfeld-Induktionsmethode (Schaltbild)

Die Primärspule S_1 erzeugt ein schwaches magnetisches Wechselfeld, das in einem Paar Sekundärspulen S_2 mit genau gleicher Induktivität eine Wechselspannung induziert. Die Spulen S_2 sind gegeneinander geschaltet, so daß sich ohne Probe die induzierten Spannungen gerade kompensieren. Die Probe in der Meßspule ändert die Induktivität der Spule. Die resultierende Wechselspannung ist proportional zu dM/dH , bei paramagnetischen Proben also proportional zur Suszeptibilität.

3.5. Optische Messungen

Der temperaturinduzierte M-HL-Übergang (s. 4.2.4.) und der Einfluß äußerer Magnetfelder auf die Übergangstemperatur (s. 4.2.5.) wurde mittels der Änderung des optischen Reflexionsvermögens direkt beobachtet. Dazu wurde die in Fig. 31 dargestellte Lichtleiteranordnung konstruiert, die in den zur Faraday-Waage gehörenden Verdampferkryostaten (Fig. 28) eingebaut wurde. Damit waren optische Messungen zwischen 300 K und 4 K bei Feldstärken bis zu $1 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}$ möglich.

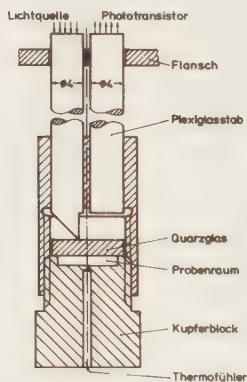


Fig. 31: Anordnung zur Beobachtung der Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens.

Zwei als Lichtleiter dienende polierte Plexiglasstäbe ($d = 4 \text{ mm}$) sind zum Einbau in den Kryostaten an ihrem oberen Ende in einen Flansch eingeklebt. Am unteren Ende sitzt eine Cu-Hülse, in die der Probenträger - ein massiver Cu-Block - eingeschraubt wird. Der zur Beleuchtung bestimmte Lichtleiter ist so angeschrägt, daß die Probe gut ausgeleuchtet wird. Die Quarzplatte fixiert

die Proben und verhindert das Bestauben der Lichtleiter bei der beim Abkühlen u. U. explosionsartig ablaufenden M-HL-Umwandlung. Die Temperatur wird unmittelbar unter der Probe mit einem Pt-Widerstand gemessen. Als Lichtquelle dient eine Schwanenhalslampe (Emissionsmaximum bei $\lambda = 630 \text{ nm}$), deren Lichtleiter auf die Endfläche des Plexiglasstabes aufgesetzt wird. Da die Änderung des Reflexionsvermögens für $\lambda > 800 \text{ nm}$ am größten ist (83), wird zur Beobachtung ein Phototransistor (BPY 61) mit einem Empfindlichkeitsmaximum bei $\lambda = 850 \text{ nm}$ benutzt.

3.6. Mößbauermessungen

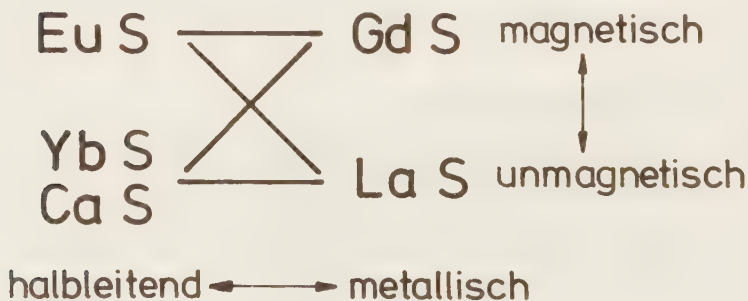
Die beim Halbleiter-Metall-Übergang auftretende Änderung der effektiven Ionenwertigkeit kann im Prinzip direkt aus der Isomerieverschiebung der Mößbauer-Resonanzlinie abgelesen werden. Beim Sm ist aber auch bei vollkommener Wertigkeitsänderung die Änderung in der Isomerieverschiebung lediglich von der Größenordnung der Linienbreite, so daß die Auswertung von Zwischenvalenzen mit einem großen Fehler behaftet ist (44). Die Untersuchungen hier beschränken sich auf vergleichende Messungen an den Sm-Mischreihen analogen Eu-Verbindungen.

Die Spektren wurden mit einer $^{151}\text{SmF}_3$ -Quelle bei 300 K und 77 K aufgenommen. (Zusammenarbeit mit M. Megid).

4. Ergebnisse und Diskussionen

4.1. Halbleiter-Metall-Lösungsreihen ohne valenz- instabile Ionen

Halbleitende und metallische SE-Monochalkogenide bilden miteinander unter Beibehaltung der NaCl-Struktur lückenlose Mischreihen, in denen sich die physikalischen Eigenschaften in der unten skizzierten Weise ändern.



In der Vertikalen stehen Halbleiter oder Metalle, die ihre magnetischen Eigenschaften mit der Konzentration ändern. In den horizontalen Mischreihen lassen sich HL-M-Übergänge in Verbindung mit verschiedenen magnetischen Eigenschaften beobachten, und in den "diagonalen" Mischreihen werden elektrische und magnetische Eigenschaften gleichzeitig geändert. Die im folgenden untersuchten Mischreihen sind durch Linien angedeutet.

Durch diese Untersuchungen soll zunächst ein Überblick über das Verhalten von Lösungsreihen ohne das bzgl. seiner Valenz instabile Sm gewonnen werden. Eigenschaften seiner Lösungsreihen werden dann in 4.2. gesondert untersucht.

4.1.1. $\text{Eu}_{1-x}\text{SE}_x\text{S}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{La}, \text{Gd}$)

Diese Reihen sind feste Lösungen zwischen dem Halbleiter EuS und den Metallen LaS bzw. GdS. Die 3-wertigen Seltenen Erden liefern ein nicht ladungskompensiertes Elektron pro SE^{3+} -Ion.

Im Bereich kleiner SE^{3+} -Konzentrationen steigen sowohl in dem konzentrierten Spinsystem EuS-GdS als auch in der magnetischen Verdünnungsreihe EuS-LaS die paramagnetische Curie-Temperatur Θ und die ferromagnetische Ordnungstemperatur T_C mit der Zahl der Überschußelektronen stark an (Fig. 32).

Die theoretische Beschreibung dieser ungewöhnlichen Konzentrationsabhängigkeit ist schwierig, und es ist bisher nicht entschieden, ob ein Bandmodell (z.B. (84), (3)) oder ein lokalisiertes Modell (z.B. (61)) benutzt werden muß.

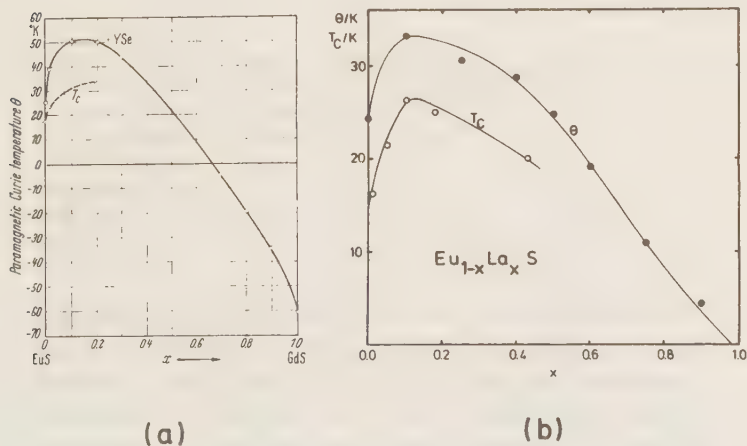


Fig. 32: Paramagnetische Curie-Temperaturen Θ und ferromagnetische Ordnungstemperaturen T_C

(a) in $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ (aus (3))

(b) in $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ (T_C nach (85))

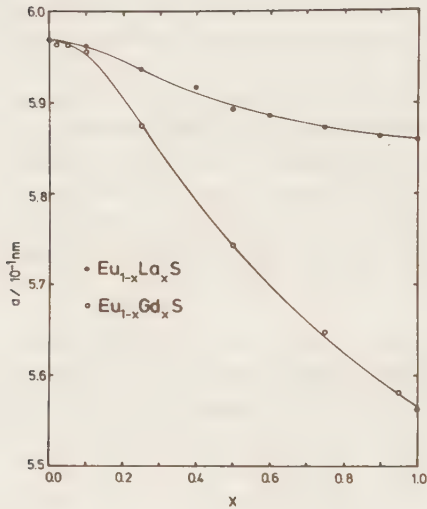


Fig. 32: (c) Gitterparameter in $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$
und $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$

Im Bereich $x \gtrsim 0,3$ fällt die Gitterkonstante unter die Vegard'sche Gerade. Dies wird mit der Ausbildung des Leitungsbandes erklärt (61). Die Proben haben in diesem Konzentrationsbereich eine rot-goldene, metallische Farbe. Mit zunehmendem x geht das Rot-Gold in Gelb-Gold über. Diese Farbänderung läßt sich auf die Verschiebung der Plasmafrequenz mit zunehmender Leitungselektronenzahl zurückführen ($\omega_p \sim n^{1/2}$).

Fig. 33 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes und der Isomerieverschiebung des Eu in $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$.

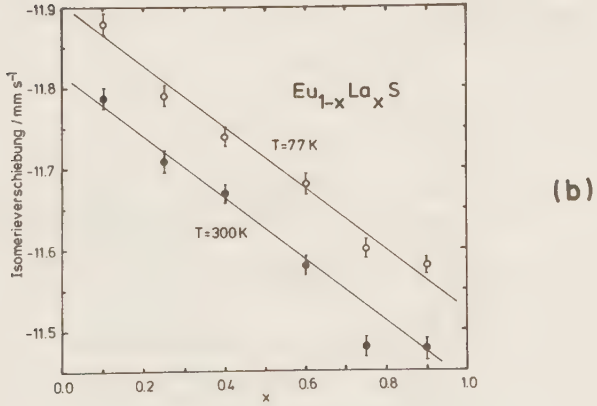
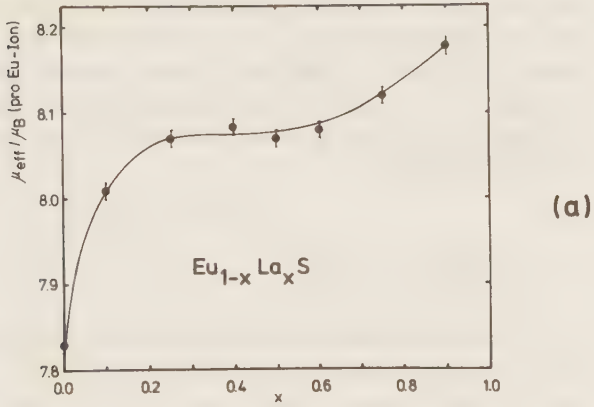


Fig. 33: Konzentrationsabhängigkeit

- (a) des effektiven Eu-Momentes und
 - (b) der Isomerieverschiebung des Eu
- in $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$

Alle Meßgrößen zeigen, daß Eu im gesamten Konzentrationsbereich zweiwertig ist. Die Zunahme des magnetischen Momentes erklärt sich aus dem zunehmenden Beitrag der Leitungselektronenpolarisation.

Die Isomerieverschiebung ändert sich im gesamten Konzentrationsbereich linear mit x . Daraus kann geschlossen werden, daß am HL-M-Übergang keine Erhöhung der s-Elektronendichte an den Eu-Kernen eintritt. Dies ist ein Hinweis auf den d-Charakter der Zustände an der Leitungsbandunterkante.

4.1.2. $\text{Yb}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{La, Gd}$)

In YbS beträgt die Energielücke zwischen dem besetzten $4f^{14}$ -Niveau und dem leeren 5d-Leitungsband 1,1 eV (30). Fig. 34 und 35 zeigen, daß auch dieser Abstand zu groß ist, um eine Valenzänderung des Yb-Ions durch Legieren herbeizuführen.

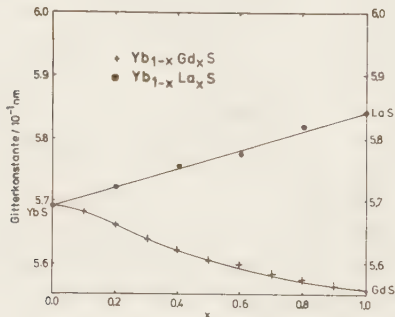
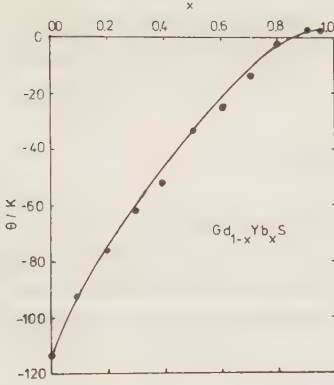
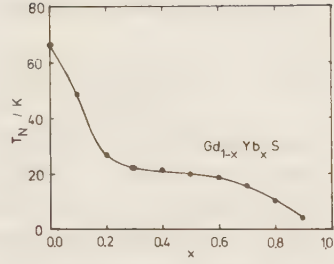


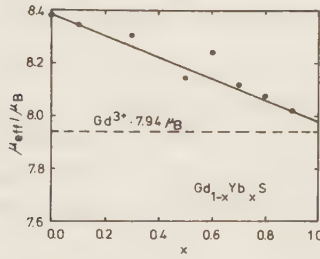
Fig. 34: Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter in den HL-M-Lösungsreihen $\text{Yb}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{La, Gd}$)



(a)



(b)



(c)

Fig. 35: (a) Paramagnetische Curie-Temperatur Θ
 (b) antiferromagnetische Ordnungstemperatur T_C
 (c) effektive magnetische Momente in $\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter weist keine besonderen Anomalien auf, und die magnetischen Daten sind die einer magnetischen Verdünnungsreihe mit sich ändernder Leitungselektronenzahl. Die d-Zustände des Yb bleiben also unbesetzt.

Dennoch ist es wichtig, daß überhaupt d-Zustände vorhanden sind, das zeigt der folgende Abschnitt.

4.1.3. $\text{Ca}_{1-x}^{2+}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{La, Gd}$)

Das Element Ca hat die atomare Konfiguration $[\text{Ar}]4s^2$. Wegen der großen Stabilität der abgeschlossenen Edelgas-schale tritt Ca stets im 2-wertigen Zustand auf, und $\text{Ca}^{2+}\text{S}^{2-}$ ist ein Isolator mit unbesetztem s-Leitungsband und einer Energielücke von 2,5 - 3 eV.

In Metallen wie LaS und GdS hat CaS eine Löslichkeit von weniger als 10 %, das zeigt Fig. 36. Im Gegensatz dazu ist es in halbleitenden SE-Monochalkogeniden vollständig löslich ((86) und Fig. (54)).

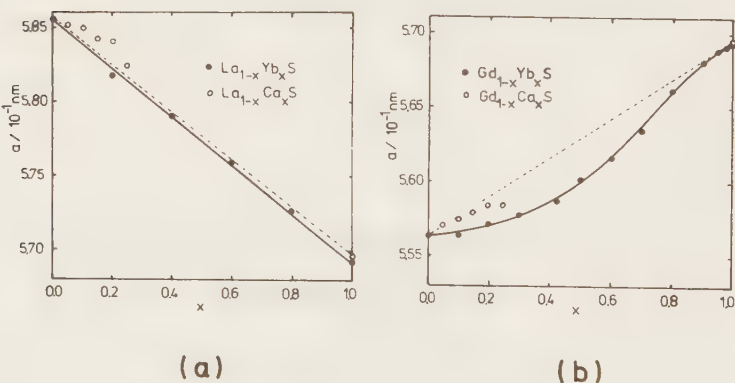


Fig. 36: Löslichkeit von Ca^{2+}S in La^{3+}S und Gd^{3+}S

Da die üblichen Gründe für geringe Löslichkeit wie zu große Unterschiede in den Ionenradien oder in den Elektronegativitäten hier ausfallen, sollte die Ursache in

dem Fehlen von besetzbaren d-Zuständen liegen. Den d-Zuständen kommt damit eine wesentliche Rolle in den HL-M-Lösungsreihen der SE-Monochalkogenide zu.

4.2. Halbleiter-Metall-Lösungsreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$

Diese Lösungsreihen unterscheiden sich von den bisher untersuchten Reihen dadurch, daß durch Substitution die Wertigkeit des Sm-Ions geändert werden kann. Diese Änderung ist von einem HL-M-Übergang begleitet.

Bisher wurden kontinuierliche ($\text{SE}^{3+} = \text{La}$ (67)) und diskontinuierliche ($\text{SE}^{3+} = \text{Gd}$, (Y); (68,67)) Phasenübergänge bei verschiedenen Konzentrationen beobachtet.

Das Interesse hier gilt daher zunächst dem Charakter des Phasenübergangs und der für den Übergang nötigen Konzentration bei verschiedenen Substituenten. Dann werden spezielle Eigenschaften im halbleitenden ($x < x_{\text{krit}}$) und im metallischen ($x > x_{\text{krit}}$) Bereich untersucht.

Die Meßergebnisse werden in einem einfachen elektronischen Modell diskutiert.

4.2.1. Der konzentrationsinduzierte Phasenübergang

In reinem SmS schließt sich die Energielücke unter äußerem Druck (13). Fig. 15a zeigt, daß der für den Phasenübergang nötige Druck mit zunehmender Gd-Substitution abnimmt und bei $x = 0,16$ Atmosphärendruck erreicht. Aus dieser Beobachtung wurde allgemein der Schluß gezogen, daß äußerer Druck und Legieren mit kleinen Ionen ("chemischer Druck") äquivalent seien. Die folgenden Untersuchungen zeigen, daß diese Äquivalenz nicht vorhanden ist.

In Fig. 37 und Fig. 38 ist die Konzentrationsabhängigkeit von Gitterparametern und magnetischer Suszeptibilität in den Lösungsreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ aufgetragen.

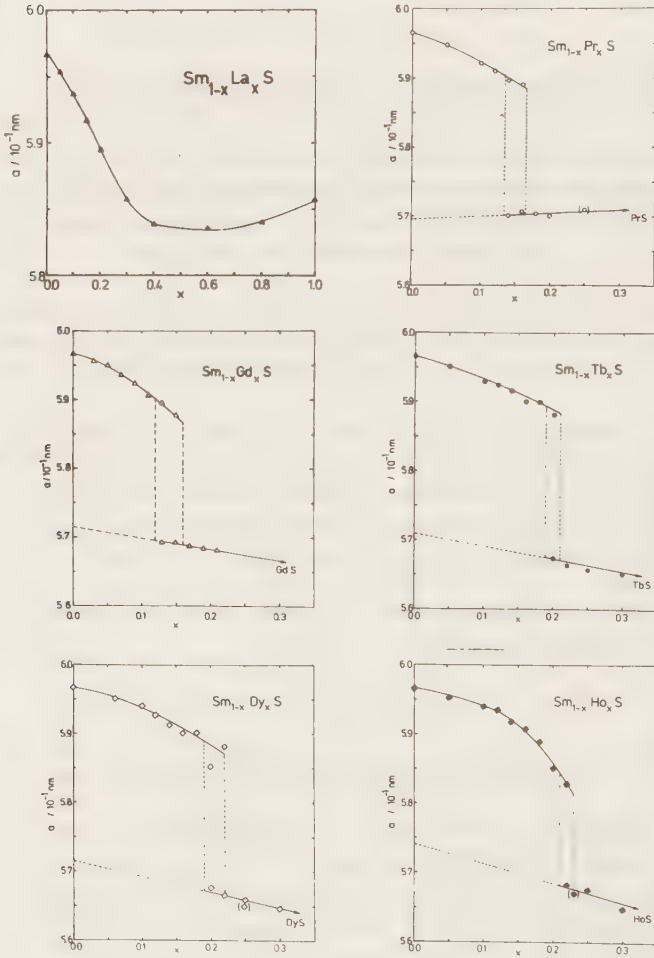


Fig. 37: Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter in Lösungsreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ bei Raumtemperatur (Ergebnisse für La^{3+} und Gd^{3+} stimmen mit (67) und (68) überein; Werte in () nach (34))

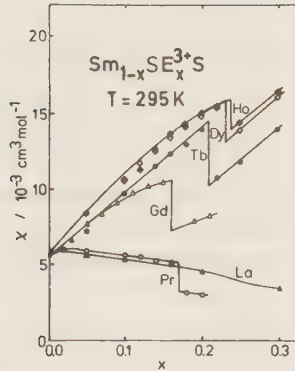


Fig. 38: Molare magnetische Suszeptibilität in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ als Funktion der Konzentration x bei Raumtemperatur

Es zeigt sich, daß La^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} und mit großer Wahrscheinlichkeit auch alle dazwischen liegenden SE^{3+} -Substituenden in SmS einen Phasenübergang hervorrufen.

Die magnetische Suszeptibilität steigt mit zunehmendem x zunächst an, wenn das magnetische Moment der Substituenten größer ist als das des Sm^{2+} , sonst fällt sie ab, wie im Falle der unmagnetischen Ionen La^{3+} und Pr^{3+} .

Die negativen Sprünge in $a(x)$ und $\chi(x)$ bedeuten, daß der Übergang mit einer Konfigurationsänderung des Sm-Ions von $4f^6$ nach $4f^5$ verbunden ist, denn mit steigender Oxidationsstufe nimmt sowohl der Ionenradius und damit die Gitterkonstante als auch die magnetische Suszeptibilität ab (s. Fig. 10a u. Fig. 19)

Die Übergänge sind - ausgenommen für La^{3+} - diskontinuierlich; bei Ho^{3+} deutet sich ein Wechsel von diskontinuierlich nach kontinuierlich an. Sind die Übergänge diskontinuierlich, so gibt es ein Zweiphasengebiet im Bereich der kritischen Konzentration.

Der Sprung in $\chi(x)$ liegt jeweils zwischen den letzten zweiphasigen und der ersten einphasigen metallischen Probe.

Die zugehörigen Konzentrationen wurden als Übergangskonzentration x_{krit} angesetzt und sind in Fig. 39 in Abhängigkeit von der Ordnungszahl aufgetragen.

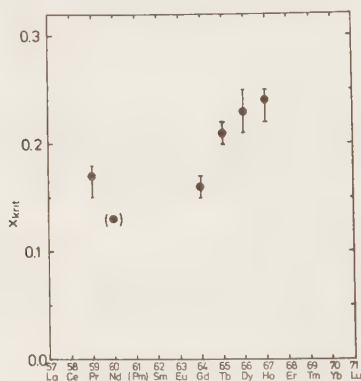


Fig. 39: Übergangskonzentrationen in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ für verschiedene SE^{3+} -Ionen als Funktion der Ordnungszahl ((•) nach (87))

Fig. 39 zeigt, daß die Übergangskonzentration in systematischer Weise von der Ordnungszahl des SE^{3+} -Substituenten abhängt. Dieses Ergebnis widerspricht der Annahme, daß das Legieren mit dreiwertigen Ionen die Phasenumwandlung durch Änderung des "Gitterdrucks" beeinflusst. In diesem Falle sollten die kleinen, schweren Seltenen Erden den Übergangsdruck stärker erniedrigen als die leichten.

Stattdessen steigt aber die für den Phasenübergang notwendige Konzentration mit zunehmender Ordnungszahl an.

4.2.2. Magnetische Eigenschaften im halbleitenden Bereich ($x < x_{\text{krit}}$)

In den HL-M-Lösungsreihen des EuS wird eine ungewöhnliche Abhängigkeit der magnetischen Austauschwechselwirkung von der Substituendenkonzentration beobachtet (s. Fig. 32). Hier soll nun die Sm-Sm-Austauschwechselwirkung für verschiedene Substituenten in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht werden. Bei SmS läßt sich die Wechselwirkung, wie in 2.1. gezeigt wurde, aus der Tieftemperatursuszeptibilität ableiten. In Lösungsreihen überlagert sich der Sm-Sm-Wechselwirkung die Wechselwirkung von Sm-Ionen mit den Fremdionen und von Fremdionen untereinander.

Änderungen der Sm-Sm-Wechselwirkung machen sich durch Änderungen von E_{WW} in Gl. (6) bemerkbar. Paramagnetische Verunreinigungen in geringer Konzentration geben zusätzlich zu einem Curie-Term C/T Anlaß. Eine Wechselwirkung der Fremdionen untereinander muß durch die Curie-Weiß-Temperatur Θ berücksichtigt werden, so daß im allgemeinen Fall die Suszeptibilität die folgende Form hat:

$$\chi_{\text{vV}} = \frac{8N\mu_{\text{B}}^2}{E_{\text{O}} - E_{\text{WW}}} + \frac{C}{T - \Theta} \quad (7)$$

Zur Ermittlung von E_{WW} trägt man das Produkt χT über T bzw. $\chi(T - \Theta)$ über $(T - \Theta)$ auf. Es wird eine lineare Abhängigkeit erwartet. Aus der Steigung $(8N\mu_{\text{B}}^2)/(E_{\text{O}} - E_{\text{WW}})$ läßt sich die Austauschwechselwirkung E_{WW} bestimmen, der Achsenabschnitt C liefert die Curie-Konstante der paramagnetischen Verunreinigungen.

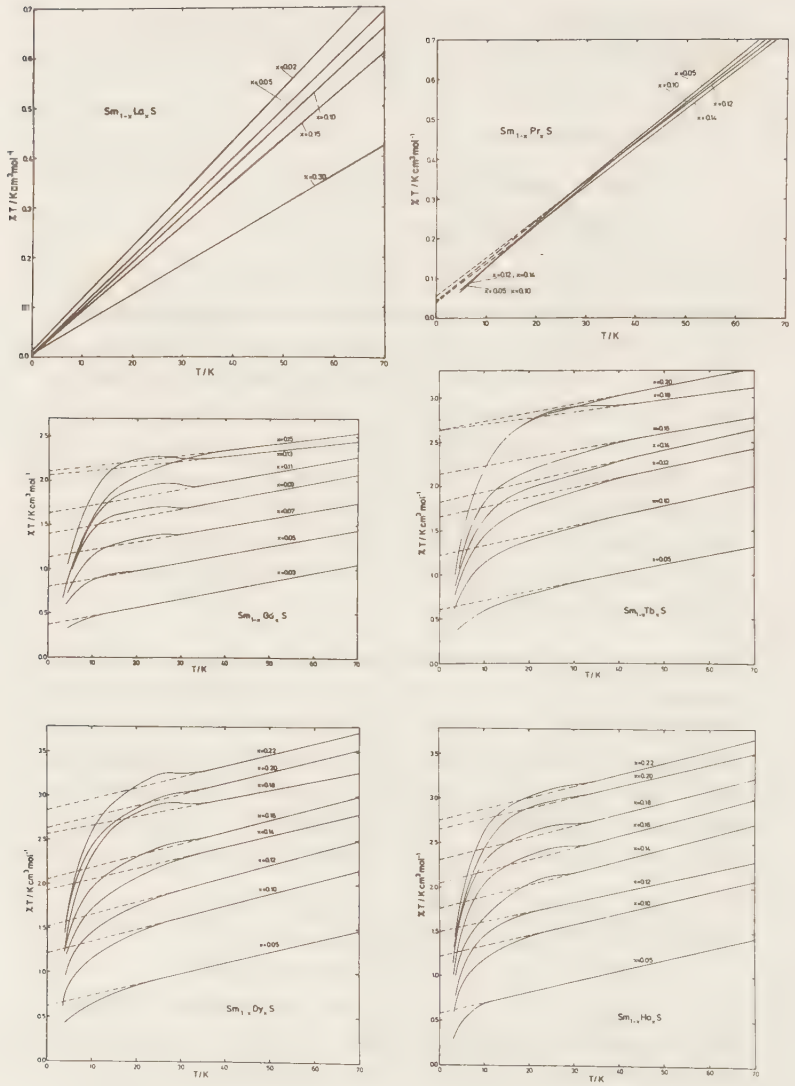


Fig. 40: χT als Funktion der Temperatur in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ zur Bestimmung der Parameter in Gl. (7)

In Fig. 40 sind die gemessenen Suszeptibilitäten in der Form $\chi(T)$ aufgetragen. Die Kurven sind im Temperaturbereich $30 \text{ K} \lesssim T \lesssim 70 \text{ K}$ gut linear. Das bedeutet, daß bei kleinen Konzentrationen die Wechselwirkung der Substituenden untereinander vernachlässigbar ist.

Die aus der Steigung ermittelten Werte für $\sum_i z_i J_i = \frac{1}{8} \cdot E_{\text{WW}}$ sind in Fig. 41 in Abhängigkeit von der relativen Konzentration x/x_{krit} aufgetragen, wobei x_{krit} die Übergangskonzentration bei Raumtemperatur ist.

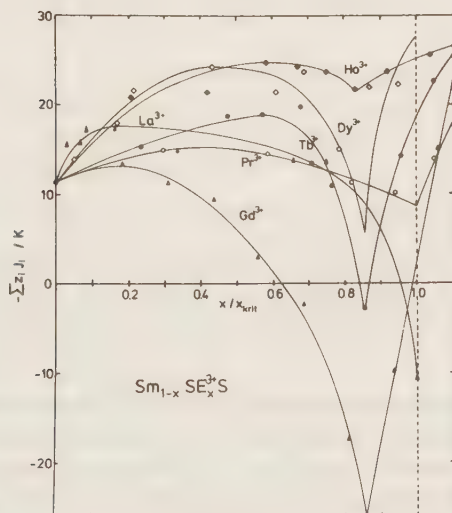


Fig. 41: Austauschwechselwirkung in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$

Weiterhin ergeben sich in Fig. 40 aus den Achsenabschnitten die Curie-Konstanten der SE^{3+} -Substituenden, die in Fig. 42 aufgetragen sind. Ihre Übereinstimmung mit den

für die freien Ionen erwarteten Werten (durchgezogene Linien) ist gut. Nur bei Gd^{3+} ergeben sich größere Diskrepanzen, die wahrscheinlich auf Probeninhomogenitäten zurückzuführen sind.

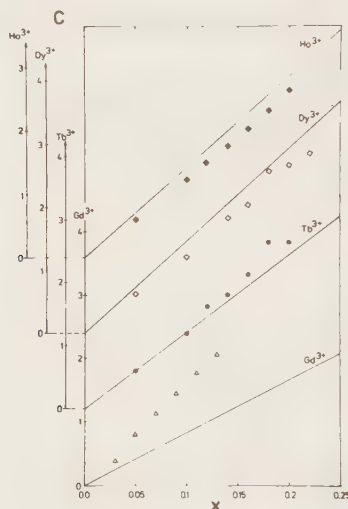


Fig. 42: Curie-Konstanten der Substituenden in $Sm_{1-x}Se_x^{3+}S$, ermittelt aus Fig. 40, durchgezogene Linien: theoretische Werte

Die Austauschwechselwirkung der Sm^{2+} -Ionen nimmt bei kleinen Verunreinigungskonzentrationen zu und durchläuft im Bereich $x/x_{krit} \approx 0,5 - 0,7$ ein Maximum. Das scharfe Minimum bei $x/x_{krit} \approx 0,8$ wird in 4.2.4. näher diskutiert.

Dieser Konzentrationsverlauf ist vergleichbar mit dem der paramagnetischen Curie-Temperatur in den entsprechenden EuS-Lösungsreihen.

Bei gegebener Konzentration hängt die Wechselwirkung vom Substituenden ab (Fig. 43).

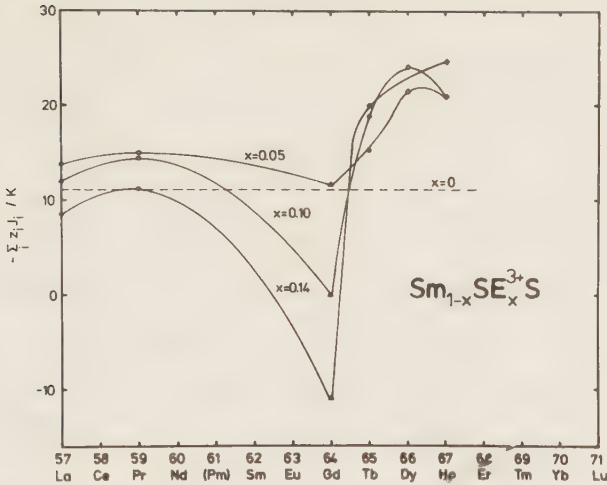


Fig. 43: Austauschwechselwirkung in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Substituenden für verschiedene Konzentrationen x

Die Erklärung dieser Abhängigkeit ist schwierig und soll hier nicht versucht werden. Es sei jedoch erwähnt, daß eine vergleichbare Untersuchung an $\text{Eu}_{0.9}\text{SE}_{0.1}^{3+}\text{Se}$ -Verbindungen gerade die entgegengesetzte Abhängigkeit in $\Theta(Z)$ ergibt (Fig. 33 in (3)).

Die Verbindungen SE^{3+}S ordnen antiferromagnetisch bei Temperaturen zwischen 20 K und 60 K. Bei zunehmender SE^{3+} -Konzentration in SmS werden daher Nahordnungseffekte zwischen den SE^{3+} -Ionen wichtig. Dies zeigt sich in dem starken Abfall der $\chi T(T)$ -Kurven für $T \rightarrow 0$, der mit zunehmender Konzentration bei immer höheren Temperaturen einsetzt, und nur bei paramagnetischen Substituenden beobachtet wird. Zur Untersuchung dieser Wechselwirkungseffekte wurde die Anfangssuszeptibilität in kleinen Wechselfeldern von etwa 10^3 Am^{-1} gemessen (Fig. 44).

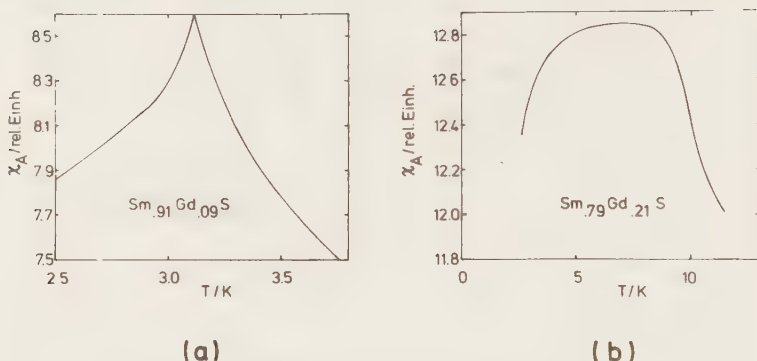


Fig. 44: Anfangssuszeptibilität in (a) $\text{Sm}_{0.91}\text{Gd}_{0.09}\text{S}$ und (b) $\text{Sm}_{0.79}\text{Gd}_{0.21}\text{S}$ als Funktion der Temperatur

Bei kleinen Verunreinigungskonzentrationen zeigt sich ein scharfes Maximum in $\chi_A(T)$ (Fig. 44 (a)), etwa wie man es bei Spingläsern beobachtet. Bei höheren Konzentrationen werden die Übergänge breiter. Fig. 44 (b) zeigt die Anfangssuszeptibilität einer Probe mit $x > x_{\text{krit}}$, die im betrachteten Temperaturbereich jedoch halbleitend ist.

Um zu sehen, ob hier langreichweitige magnetische Ordnung auftritt, wurde für die Probe mit $x = 0,21$ die Magnetisierungskurve unterhalb der Peak-Temperatur aufgenommen. Diese zeigt paramagnetisches Verhalten (Fig. 45).

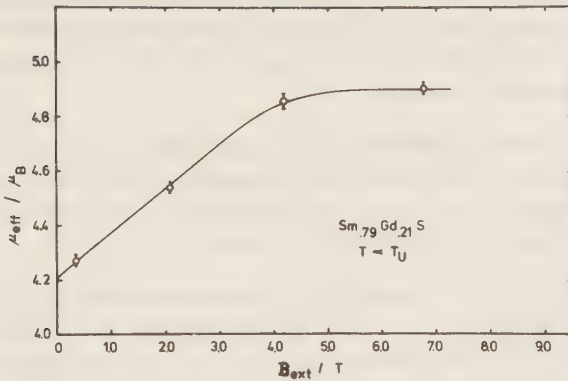


Fig. 45: Magnetisierungskurve von $\text{Sm}_{0.79}\text{Gd}_{0.21}\text{S}$ im halbleitenden Zustand bei $T = 4,2 \text{ K}$

4.2.3. Zwischenvalenzen im metallischen Bereich ($x > x_{\text{krit}}$)

Die Gitterkonstanten nach dem Phasenübergang sind in allen Mischreihen größer, als nach dem Vegard'schen Gesetz für eine Sm^{3+}S - SE^{3+}S -Mischung in dem entsprechenden Konzentrationsverhältnis erwartet wird, und sie ändern sich im metallischen Bereich linear mit der Konzentration.

Da Mößbauermessungen an der vergleichbaren Reihe $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ in der metallischen Phase nur eine Sm-Linie mit einer mittleren Isomerieverschiebung zeigen (s. Fig. 17), kann angenommen werden, daß auch hier kein Gemisch aus 2- und 3-wertigen Sm-Ionen vorliegt, sondern daß sich das Sm in einem gemischt-valenten Zustand befindet.

Als Wert für die Zwischenvalenz v der Sm-Ionen wird die fiktive Wertigkeit genommen, die alle Sm-Ionen haben müssen, damit sich bei linearer Interpolation zwischen den Gitterparametern von Sm^{2+}S und " Sm^{3+}S " die beobachtete Gittergröße ergibt.

Bei diesem Verfahren wird angenommen, daß sich die Gitterkonstante linear mit der Zwischenvalenz ändert. Streng genommen müßte hier die Abhängigkeit des Ionenradius vom Bindungstyp berücksichtigt werden.

In Mischreihen werden die Zwischenvalenzen durch lineare Extrapolation der Gitterkonstanten aus dem Bereich $x > x_{\text{krit}}$ gegen $x = 0$ ermittelt (s. Fig. 37). Die Bezugsgrößen zur Berechnung von v sind $a(\text{Sm}^{2+}\text{S}) = 5,966 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$ und $a(\text{Sm}^{3+}\text{S}) = 5,625 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$ (s. Fig. 7). Aufgrund der Streuung in a ergibt sich eine maximale Schwankung von $0,008 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$ in der extrapolierten Gitterkonstanten und damit eine maximale Unsicherheit von $\pm 0,02$ in v .

Substituend	$a(\text{SE}^{3+}\text{S})$ 10^{-1} nm	$a_{\text{extr.}}(x=0)$ 10^{-1} nm	Sm-Valenz v
La ³⁺	5,841	kontinuierlich	2,2 - 2,5
Pr ³⁺	5,733	5,696	2,79
Gd ³⁺	5,556	5,710	2,75
Tb ³⁺	5,517	5,708	2,76
Dy ³⁺	5,483	5,714	2,74
Ho ³⁺	5,457	5,736	2,67
Y ³⁺	5,490 (88)	5,730 (88)	2,69
Th ⁴⁺	5,676 (22)	5,683 (22)	2,83
Y ³⁺	5,466 (22)	5,766 (22)	2,59
Ce ³⁺	5,785 (20)	5,698 (*)	2,79
Nd ³⁺	5,700 (20)	5,700 (*)	2,78
Er ³⁺	5,430 (20)	5,742 (*)	2,66
Tm ³⁺	5,410 (20)	5,742 (*)	2,66
Lu ³⁺	5,350 (20)	5,820 (*)	2,43

Tab. 3: Sm-Zwischenvalenzen in metallischem $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$
 ((*): nach jeweils einem Meßwert aus (34) nach dem im Text beschriebenen Verfahren extrapoliert).

In Tab. 3 sind die Zwischenvalenzen von Sm in der legierungsinduzierten metallischen Phase des SmS für verschiedene Substituenden zusammengestellt. Die Gitterkonstanten der metallischen Randphasen $SE^{3+}S$ sind ebenfalls aufgeführt. Sie sind in Fig. 37 nicht enthalten.

Aus Tab. 3 ergibt sich Fig. 46, die deutlich zeigt, daß mit steigender Ordnungszahl der Substituenden die Valenz des Sm in der metallischen Phase abnimmt.

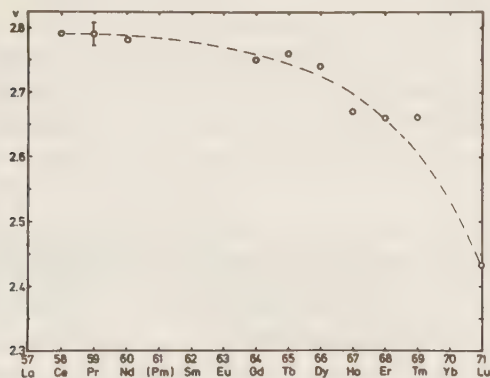


Fig. 46: Zwischenvalenz des Sm in metallischen $Sm_{1-x}SE^{3+}_xS$ -Verbindungen

Besonders interessant ist die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen der Zwischenvalenz und der Übergangskonzentration besteht (Fig. 47).

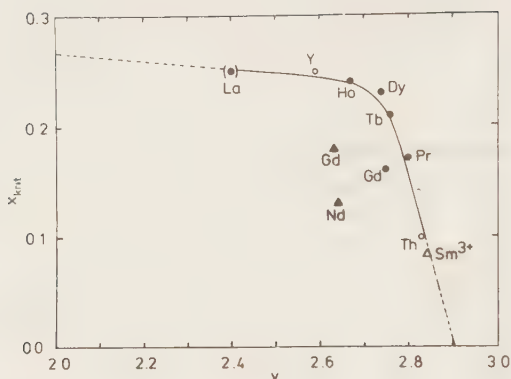


Fig. 47: Zusammenhang zwischen Übergangskonzentration und Zwischenvalenz in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$
 ● : eigene Messungen, ○ : (22), ▲ : (87),
 Δ : $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ (89)

Es zeigt sich, daß die verfügbaren Daten im wesentlichen auf einer gemeinsamen Kurve liegen, die bei $v \approx 2,7$ und $x \approx 0,23$ ihre Steigung stark ändert. Der Vergleich mit Fig. 37 zeigt, daß die Übergänge oberhalb des Knicks kontinuierlich (La) oder nahezu kontinuierlich (Ho) ablaufen.

Extrapoliert man die Kurve zu ihren Endpunkten, so ergibt sich eine Grenzkonzentration von $x_{\text{krit}} = 0,27$ und eine maximale Zwischenvalenz von $v = 2,9$. Sollte eine Konzentration von mehr als 27 % für den HL-M-Übergang erforderlich sein, so wird die Sm-Valenz beim Übergang nicht mehr geändert. Andererseits läßt sich durch Legieren in SmS keine vollständige Wertigkeitsänderung erreichen.

Zu erwähnen bleibt, daß auch 5f-Elemente wie Th^{4+} (22) und Sm^{3+} -Substitution wie in $\text{Sm}^{2+}\text{S}-\text{Sm}^{3+}\text{As}$ (89) eine Valenzänderung des Sm in SmS hervorrufen.

4.2.4. Der temperaturinduzierte Phasenübergang und die (x,T)-Diagramme.

Die kritische Konzentration, bei der die Umwandlung in den metallischen Zustand eintritt, wurde in den vorhergehenden Abschnitten nur bei Raumtemperatur diskutiert. Da sich gezeigt hat (Fig. 24), daß die Lage dieser Phasengrenze stark temperaturabhängig ist, sollen im folgenden die (x,T)-Diagramme für die verschiedenen Substituierenden ermittelt werden.

Metallische Proben mit $x_{\text{krit}} \leq x \leq 0,3$ gehen beim Abkühlen unter Beibehaltung der NaCl-Struktur in eine Phase über, in der das Sm wieder zweiwertig ist. Die Valenzänderung des Sm zeigt sich am Farbwechsel der Proben von golden nach schwarz, durch anomale Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und durch starke Volumenzunahme, die u.U. zu einer explosionsartigen Zerstörung der Proben führt. Offensichtlich ist dies ein Phasenübergang 1. Ordnung.

Aus der Änderung des optischen Reflexionsvermögens mit der Temperatur läßt sich die M HL-Umwandlungstemperatur T_U leicht bestimmen, denn der Farbänderung entsprechend ändert sich das Reflexionsvermögen bei der Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ um ca. 80 % (83). Fig. 48 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens am Beispiel einiger Verbindungen.

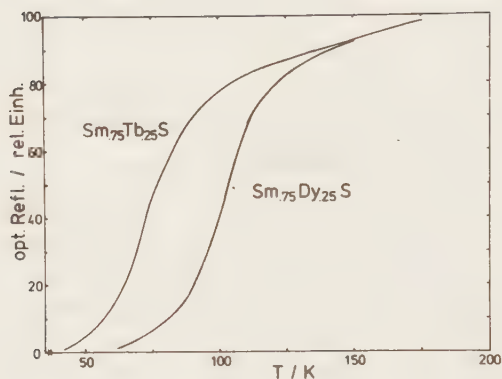


Fig. 48: Änderung des Reflexionsvermögens von $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ mit $x > x_{\text{krit}}$ beim Abkühlen

Die Übergänge sind breit und zeigen bis zu 70 K weite Hysteresen. Dies ist wahrscheinlich durch innere Spannungen und restliche Probeninhomogenitäten bedingt, denn bei Einkristallen sind die Übergänge wesentlich steiler und die Hysteresen sind klein (88). Als Übergangstemperatur wurden die Wendepunkte der Reflexionskurven genommen. Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung aller hier beobachteten Rückwandlungstemperaturen.

Substanz	T_U/K
$\text{Sm}_{.82}\text{Pr}_{.18}\text{S}$	112
$\text{Sm}_{.80}\text{Pr}_{.20}\text{S}$	72
$\text{Sm}_{.83}\text{Gd}_{.17}\text{S}$	149
$\text{Sm}_{.81}\text{Gd}_{.19}\text{S}$	127
$\text{Sm}_{.79}\text{Gd}_{.21}\text{S}$	100
$\text{Sm}_{.78}\text{Tb}_{.22}\text{S}$	96
$\text{Sm}_{.75}\text{Tb}_{.25}\text{S}$	70
$\text{Sm}_{.75}\text{Dy}_{.25}\text{S}$	98
$\text{Sm}_{.75}\text{Ho}_{.25}\text{S}$	168

Tab. 4: M-HL-Übergangstemperaturen T_U für verschiedene Verbindungen $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$

Die graphische Darstellung in Fig. 49 zeigt, wie bei übereinstimmender SE^{3+} -Konzentration die Stabilität der metallischen Phase von der bei Raumtemperatur eingenommenen Zwischenvalenz abhängt.

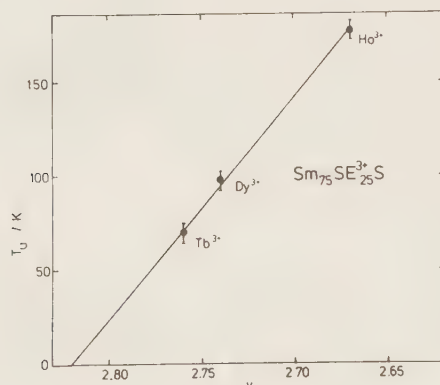


Fig. 49: M - HL-Umwandlungstemperatur T_U in $\text{Sm}_{.75}\text{SE}_{.25}\text{S}$ als Funktion der Raumtemperatur-Zwischenvalenz des Sm

Je größer die Sm-Wertigkeit in metallischem Zustand ist, desto stabiler ist die metallische Phase und desto niedriger liegt ihre Rückwandlungstemperatur T_U . Fig. 49 läßt erwarten, daß Verbindungen $\text{Sm}_{0.75}\text{SE}_{0.25}^{3+}\text{S}$, in denen $v > 2,8$ ist, bis $T = 0$ metallisch bleiben. Während in Fig. 49 nur Proben mit einer einzigen SE^{3+} -Konzentration aufgenommen wurden, umfaßt Fig. 50 alle Proben aus Tab. 4 und Werte aus der Literatur (x: (88); $\square$: (34)). Die zugehörigen Zwischenvalenzwerte stehen in Tab. 3. Die Punkte, die die gestrichelt eingetragene Gerade ergeben, entsprechen Proben mit sehr kleinen SE^{3+} -Konzentrationen unmittelbar nach dem HL-M-Übergang (s. Fig. 37 und (88)). Hier hat die metallische Phase die geringste Stabilität. Die Grenzlinie wird also allenfalls unterschritten und stellt somit eine realistische obere Grenze für T_U dar.

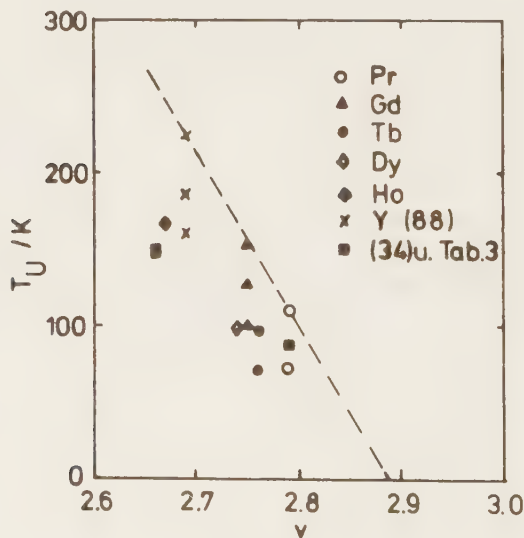


Fig. 50: M — HL-Übergangstemperaturen in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ als Funktion der bei Raumtemperatur beobachteten Zwischenvalenz v

Aus der Kurvenextrapolation $T_U \rightarrow 0$ folgt, daß alle Verbindungen, die bei Raumtemperatur eine Zwischenvalenz $v > 2,9$ erreichen, bis $T = 0$ metallisch bleiben.

Dieses Ergebnis hat eine interessante Konsequenz für unlegiertes SmS.

Reines SmS erreicht, wenn es unter Druck metallisch wird, im Bereich $6,5 \text{ kbar} \leq p \leq 20 \text{ kbar}$ eine Zwischenvalenz $v < 2,9$ (44,48,90). Es ist daher zu erwarten, daß es mit abnehmender Temperatur die Tendenz hat, in die halbleitende Phase zurückzuwandeln.

Diese Folgerung wird bestätigt durch die Beobachtungen, daß der kritische Druck bei tiefen Temperaturen zunimmt (91), daß sich die Absorptionskante mit abnehmender Temperatur zu niedrigeren Energien verschiebt (90) und daß der elektrische Widerstand im Tieftemperaturbereich ansteigt (49).

Metallisches SmS ist im Bereich $p < 20 \text{ kbar}$ daher sehr wahrscheinlich nicht zu den "homogen" gemischt valenten Verbindungen zu zählen. Diese Vermutung wurde auch von Varma (40) und Jefferson (2) geäußert.

Die Abhängigkeit des HL-M-Übergangs von Verunreinigungskonzentration und Temperatur ist in Fig. 51 in Form von (x,T) -Phasendiagrammen dargestellt. Für Proben mit $x \geq 0,3$ wurden keine Übergänge mehr beobachtet.

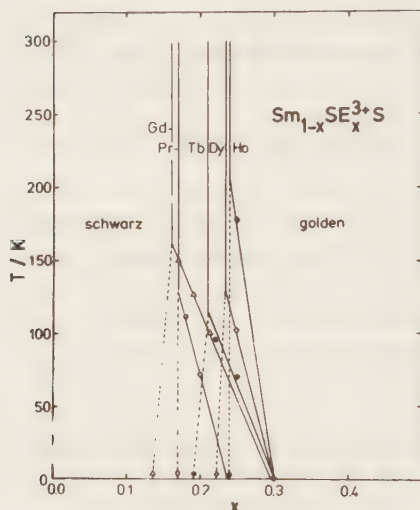


Fig. 51: Die (x,T) -Phasendiagramme der Lösungsreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$

Bei tiefen Temperaturen ist eine zweite Phasengrenze gestrichelt eingezeichnet, die als Anomalie in der Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bei $T = 4,5$ K und der Austauschwechselwirkung (Fig. 41) beobachtet wird. Die Existenz dieser Phasengrenze zwischen zwei halbleitenden Phasen ist umstritten (34,88) und kann auch hier nicht abschließend geklärt werden.

4.2.5. Metall-Halbleiter-Übergang im Magnetfeld

Aus optischen Untersuchungen der halbleitenden Eu-Chalkogenide ist bekannt, daß die 4f-5d-Anregungsenergie beim Eintreten der magnetischen Ordnung oder in äußeren Magnetfeldern verringert wird. Dies führt zur sog. "magnetischen Rotverschiebung" der 4f-5d-Absorptionskante (3).

Da der HL-M-Übergang des SmS sehr empfindlich vom f-d-Abstand abhängt, liegt es nahe, auch hier Untersuchungen im Magnetfeld durchzuführen. Da Sm^{2+} im Grundzustand kein magnetisches Moment besitzt, kann man deutliche Effekte nur bei Substitution von paramagnetischen Ionen erwarten.

Für die Untersuchung bietet sich der temperaturinduzierte HL-M-Übergang an.

Fig. 52 zeigt die Temperaturabhängigkeit des optischen Reflexionsvermögens und der reziproken magnetischen Suszeptibilität im Bereich des Phasenübergangs für verschiedene äußere Magnetfelder.

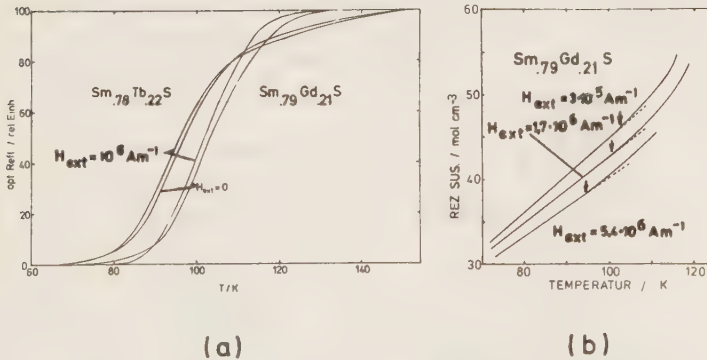


Fig. 52: (a) Optisches Reflexionsvermögen und
(b) reziproke magnetische Suszeptibilität
am HL-M-Übergang in äußeren Magnetfeldern

Die optischen Messungen zeigen deutlich, daß sich die Umwandlungstemperatur in einem äußeren Magnetfeld erniedrigt.

In höheren Feldern wurde die Änderung der magnetischen Suszeptibilität am Phasenübergang zur Bestimmung der Temperaturverschiebung herangezogen. In Fig. 52b ist die reziproke Suszeptibilität in der halbleitenden Tieftemperatur dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit von χ ist hier im wesentlichen durch das Curie-Gesetz der paramagnetischen Gd^{3+} -Ionen bestimmt. Am Phasenübergang nimmt $1/\chi$ anomal zu, weil $\chi(\text{Sm}^{3+})$ in diesem Temperaturbereich kleiner ist als $\chi(\text{Sm}^{2+})$ (s. Fig. 19). Der Knickpunkt von $1/\chi$ wird hier als Maß für die Umwandlungstemperatur genommen. In einem äußeren Magnetfeld verschiebt sich dieser zu tieferen Temperaturen.

In Fig. 53 sind die aus optischen und magnetischen Messungen ermittelten Temperaturverschiebungen bei $\text{Sm}_{.79}\text{Gd}_{.21}\text{S}$ in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld aufgetragen.

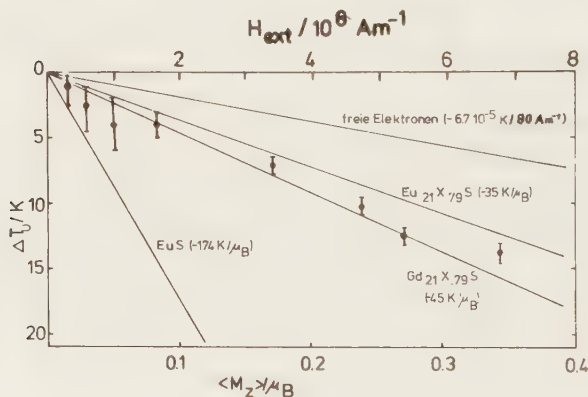


Fig. 53: Abnahme der HL-M-Umwandlungstemperatur T_U von $\text{Sm}_{.79}\text{Gd}_{.21}\text{S}$ in einem äußeren Magnetfeld (I)

Die Veränderung in T_U wird überschlägig mit der Zeeman-Aufspaltung für freie Elektronen und der magnetischen Rotverschiebung der Absorptionskante von EuS (3) verglichen (durchgezogene Linien). Dabei wurde angenommen,

daß die Rotverschiebung bei magnetischer Verdünnung linear mit der Konzentration der unmagnetischen Ionen X abnimmt. Anschließend wurde das größere Austauschintegral des Gd^{3+} (61) berücksichtigt.

Die Übereinstimmung dieser Abschätzung mit dem Experiment ist erstaunlich gut, während die Zeeman-Aufspaltung viel zu kleine Werte liefert.

4.2.6. Ein einfaches Modell

Im folgenden soll versucht werden, die Ergebnisse der Abschnitte 2.1.- 2.5. im Rahmen der bestehenden Modellvorstellungen zu verstehen.

Jayaraman et al. (34) diskutieren das Phasendiagramm von $Sm_{1-x}Gd_xS$ in den in Fig. 54 dargestellten Energieniveauschemata wie folgt:

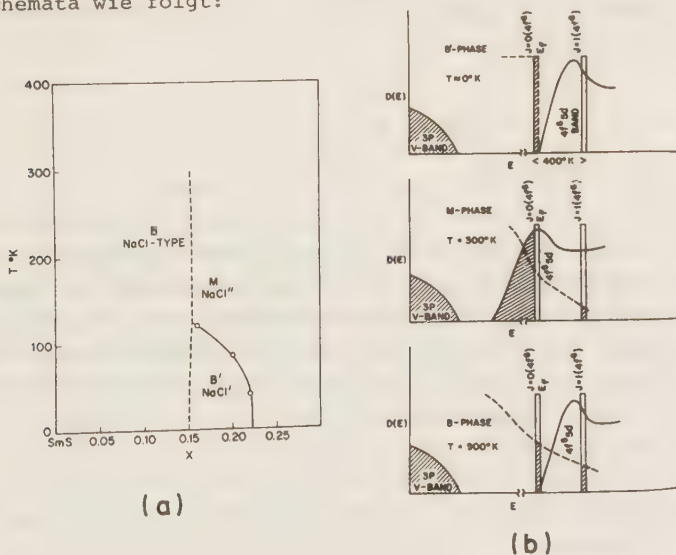


Fig. 54: (a) Phasendiagramm von $Sm_{1-x}Gd_xS$

(b) Schematische Zustandsdichtediagramme für die verschiedenen Phasen in $Sm_{1-x}Gd_xS$ (aus (34))

B-Phase:

Die Verbindungen werden als entartete Halbleiter betrachtet.

Das Sm-d-Band ist weitgehend leer. Das überschüssige d-Elektron vom Gd befindet sich in einem sehr schmalen Gd-5d-Band (welches nicht eingetragen wurde), und die Fermienergie E_F liegt in diesem Band.

M-Phase:

Infolge der großen Volumenänderung am Phasenübergang $B \rightarrow M$ ist das 5d-Band des Sm stark abgesenkt worden und E_F liegt nun in diesem Band. Da sich das Sm-Ion in einem zwischenvalenten Zustand befindet, muß der Zustand $4f^6$ an der Fermikante liegen.

$M \rightarrow B'$

Der $M \rightarrow B'$ -Übergang in die halbleitende B' -Phase findet statt, weil sich der Ausläufer der Fermiverteilung (gestrichelte Linie) mit abnehmender Temperatur zu niedrigeren Energien verschiebt und damit die Besetzungswahrscheinlichkeit des $4f^6$ -Zustandes zunimmt. Dabei wird das Sm-Ion mehr zweiwertig, das Gitter dehnt sich aus und der $4f^5 5d^1$ -Zustand wird angehoben. Dadurch wird die Besetzung des $4f^6$ -Zustandes weiter erhöht, das Gitter dehnt sich weiter aus, und es läuft ein Phasenübergang 1. Ordnung ab.

Aufgrund der in 4.2.1. - 4.2.5. beschriebenen Ergebnisse muß nun zusätzlich die Abhängigkeit der Phasengrenzen von der Ordnungszahl Z des Substituenden und die Änderung der Zwischenvalenz mit Z betrachtet werden.

Ionengröße oder "Gitterdruck" scheiden, wie gezeigt wurde, für die Erklärung aus. Der Gitterbeitrag zur Entropie hat sehr wahrscheinlich Anteil an der Stabilisierung der zwischenvalenten Phase (s. 2.3.), ein Einfluß auf die Größe der Zwischenvalenz ist jedoch unwahrscheinlich. Hier soll daher versucht werden, die beobachteten Abhängigkeiten mit den elektronischen Eigenschaften der Substituenden in Verbindung zu bringen.

B-Phase (für verschiedene Substituenden)

Die Ionisierungsenergien der Seltenen Erden hängen in systematischer Weise von der Ordnungszahl ab (92,94). Diese Systematik bleibt auch im Festkörper erhalten (Fig. 9). Alle Ionisierungsenergien steigen mit zunehmender Ordnungszahl an und zeigen die zu erwartenden Anomalien in der Nähe der leeren, halbgefüllten und gefüllten 4f-Schale.

Hier soll nun versucht werden, die Lage des 5d-Verunreinigungsniveaus und damit die Lage von E_F relativ zum Sm-d-Band für die verschiedenen Substituenden zu bestimmen. Dazu bietet sich eine Rechnung nach dem Born-Haber-Zyklus an (s. Fig. 3).

Ausgangspunkt der Rechnung ist jeweils die 3. Ionisierungsenergie. Diese ist für die hier untersuchten Elemente nur für La (19,17 eV), Pr (23,2 eV) und Gd (24,2 eV) angegeben (3,15,76). Es soll nur eine einzelne Verunreinigung in SmS betrachtet werden, daher werden Madelung-Energie (M.), Polarisationsenergie (P.) und Kristallfeldaufspaltung (K.) von SmS übernommen. Die Rechnung ergibt (Fig. 55), daß die La-d-Zustände im 5d-Band des SmS liegen, während sich die d-Zustände von Pr und Gd unterhalb des Sm-d-Bandes befinden und mit zunehmender Ordnungszahl absinken.

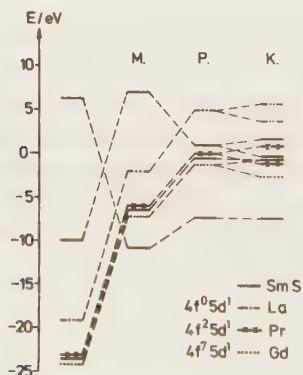


Fig. 55: Qualitatives Energieniveauschema für $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x$ nach einem Born-Haber-Zyklus

B → M (für verschiedene Substituenten)

Der Trend in der Abhängigkeit der Übergangskonzentration von Z (Fig. 39) läßt sich mit Fig. 55 qualitativ verstehen: je tiefer die Verunreinigungs-niveaus liegen, desto größer ist die Konzentration, bei der sie in der Leitungsbandunterkante aufgehen. Der Abstand der Substituendenniveaus von den Sm-d-Niveaus nimmt mit zunehmendem Z ab; also ist eine Zunahme in x_{krit} zu erwarten.

Fig. 56 zeigt die Auswertung der Übergangskonzentrationen x_{krit} nach dem modifizierten Mott-Kriterium (s. 2.3). Bei der Bestimmung der kritischen Dichte n_c wurde vorausgesetzt, daß in der B-Phase nur SE^{3+} -d-Elektronen und keine Sm-d-Elektronen vorhanden sind. Diese Annahme wird durch die Größe der Hall-Konstanten gerechtfertigt (62).

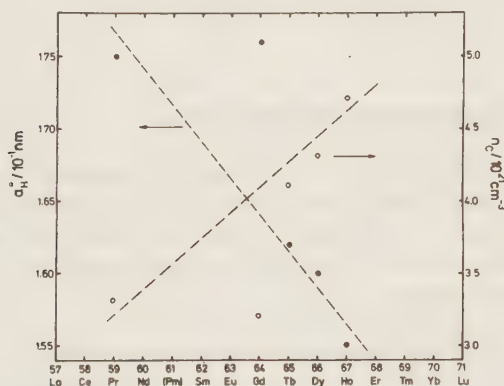


Fig. 56: Änderung der kritischen Elektronendichte n_c und des Exziton-Radius a_H^* in $\text{Sm}_{1-x}\text{SE}_x^{3+}\text{S}$ mit der Ordnungszahl der SE-Substituenten

Es nimmt also nicht nur die absolute Übergangskonzentration mit Z zu, sondern auch die kritische Elektronendichte. Das bedeutet im Exzitonbild, daß die Ausdehnung der Exzitonen abnimmt, weil ihre Bindungsenergie ansteigt. (Die starke Abweichung bei Gd ist wahrscheinlich auf Probeninhomogenitäten zurückzuführen, die auch die Abweichungen in der Curie-Konstanten erklären (s. Fig. 42).)

M-Phase und Zwischenvalenz (für verschiedene Substituenden)

In der M-Phase liegt der $4f^6$ -Zustand des Sm im Sm-5d-Band. Die Zwischenvalenz v ist ein Maß für die Sm-d-Zustandsdichte an der Fermikante.

Ist v groß, so liegt E_F im Bereich hoher d-Zustandsdichte. Das bedeutet, daß beim $B \rightarrow M$ -Phasenübergang das d-Band relativ stark abgesenkt wurde. Die Abnahme der Zwischenvalenz mit der Ordnungszahl (Fig. 46) zeigt an, daß die schweren Seltenen Erden das d-Band weniger stark absenken als die leichten.

$M \rightarrow B'$ (für verschiedene Substituenden)

Die M-Phase ist nur für $x > 0,3$ bis $T = 0$ stabil, weil dann genügend SE^{3+} -Ionen vorhanden sind, um ein eigenes weites Leitungsband zu bilden, in dem auch die Sm-d-Zustände aufgehen. Dies wird aus optischen Absorptionsmessungen deutlich (93).

Für $x < 0,3$ liegt die Fermikante zwar im Sm-d-Band, ihre Lage ist aber durch Konzentrations- und Temperaturänderungen stark zu beeinflussen. Die metallische Phase ist umso stabiler, je höher die Fermikante und damit das $4f^6$ -Niveau im d-Band liegen. Die Umwandlungstemperatur T_U ist also ebenso wie v ein Maß für den Abstand der Fermikante von der Unterkante des Leitungsbandes. Bei

vorgegebener Konzentration x sollte T_U mit abnehmendem v ansteigen. Dies wird durch Fig. 49 eindrucksvoll bestätigt.

Zusätzlich zu der Änderung der Fermiverteilung mit der Temperatur muß hier sicherlich die Rolle der Phononen beachtet werden (64).

4.3. M^{2+} -Substitution ($M^{2+} = \text{Ca, Yb, Eu}$) in SmS

In den vorangehenden Abschnitten ist gezeigt worden, daß der HL-M-Übergang des SmS beim Legieren nicht durch den "chemischen Druck" sondern durch die energetische Lage der besetzten 5d-Niveaus der Substituenden bestimmt wird. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob das Vorhandensein von tiefliegenden, besetzten 5d-Zuständen ausreicht, den kritischen Druck des SmS zu senken.

Zu diesem Zweck werden anstatt der SE^{3+} -Ionen Ca^{2+} , Yb^{2+} und Eu^{2+} zur Substitution verwendet, so daß weder Leitungselektronen noch tiefliegende 5d-Niveaus eingeführt werden. Die Substitutionsreihen werden bei verschiedenen Temperaturen und Drucken auf eine Phasenumwandlung hin untersucht.

4.3.1. Konzentrations- und temperaturabhängige Eigenschaften

Ca, Yb und Eu sind in den Monosulfiden stabil zweiwertig. Ca^{2+} hat eine abgeschlossene $[\text{Ar}]$ -Schale, Yb^{2+} hat eine volle 4f-Schale und die Konfiguration $[\text{Xe}] 4f^{14}$, und beim Eu^{2+} liegt die ebenfalls energetisch günstige Konfiguration $[\text{Xe}] 4f^7$ mit halbvoller 4f-Schale vor. Bei YbS und EuS sind die 5d-Niveaus nicht besetzt und der Abstand der 4f-Zustände zum unbesetzten 5d-Leitungsband beträgt 1,1 eV bzw. 1,64 eV.

In Fig. 57 sind die Gitterparameter in den Lösungsreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Eu}$) und zum Vergleich diejenigen von $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ dargestellt (95,96).

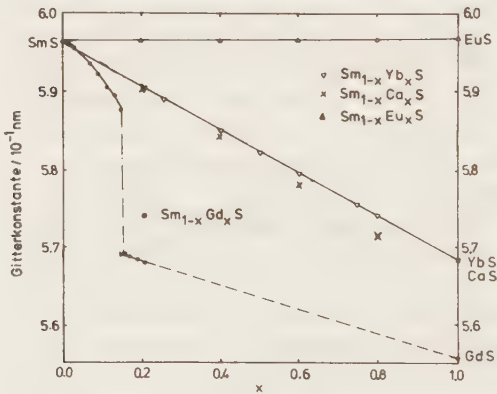


Fig. 57: Gitterparameter in $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$, $\text{M} = \text{Yb}^{2+}$, Ca^{2+} , Eu^{2+} , Gd^{3+} als Funktion der Konzentration x. (Ca^{2+} und Yb^{2+} stimmen mit (22) überein)

In $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ sind die Gitterkonstanten, wie erwartet, unabhängig von der Konzentration und das Sm damit zweiwertig. Doch auch in den Ca- und Yb-substituierten Verbindungen tritt bei Atmosphärendruck kein Phasenübergang auf, obwohl die "kritische" Gitterkonstante, bei der Gd-substituiertes SmS metallisch wird, weit unterschritten und sogar die Gitterkonstante der kollabierten Phase erreicht wird.

Nahezu alle Proben sind grau-schwarz. Geringfügige Abweichungen in den Gitterparametern bei hohen Ca-Konzentrationen, die ebenfalls von Bucher (22) beobachtet wurden, sind von einer leichten Blau-Grün-Färbung begleitet. Diese Proben zeigen eine schwache Krümmung in den $\chi T(T)$ -Kurven (Fig. 58).

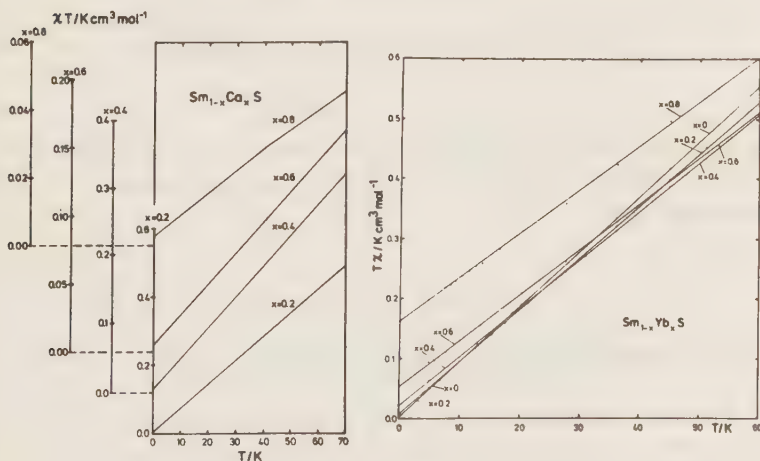


Fig. 58: $\chi T(T)$ in $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ und $\text{Sm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität (Fig. 59) ergibt sich, daß Sm in diesen Reihen zweiwertig bleibt.

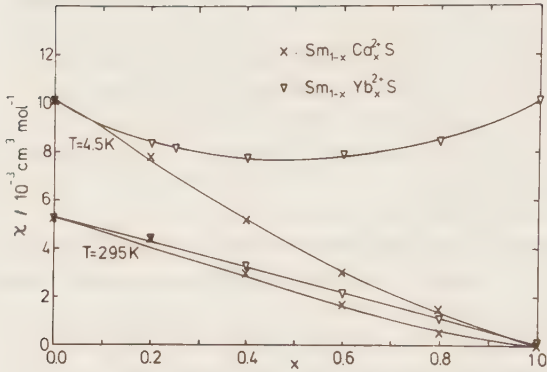


Fig. 59: Molare magnetische Suszeptibilität in $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x^{2+}\text{S}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Yb}^{2+}$) als Funktion der Konzentration bei Raumtemperatur und bei 4,5 K

Allein durch Substitution von kleinen Ionen wird demnach der Phasenübergang des SmS nicht auf Atmosphärendruck herabgebracht.

4.3.2. Druckinduzierte Phasenübergänge in $\text{Sm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$

Hier soll nun am Beispiel der Yb^{2+} -Substitutionsreihe der Einfluß der Substitution auf die Druckabhängigkeit des HL-M-Übergangs des SmS untersucht werden. Dazu wurden Röntgenbeugungsmessungen in der beschriebenen Diamant-Druckzelle vorgenommen (s. 3.3.).

Optische Beobachtung durch die Diamantstempel hindurch zeigte bei Proben mit kleinen Yb-Konzentrationen die für den HL-M-Übergang typische Änderung im Reflexionsvermögen; bei $x > 0,6$ war der Farbwechsel wegen der geringen Zahl der frei werdenden Leitungselektronen nicht mehr deutlich zu erkennen.

Die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten und die daraus ermittelte Abhängigkeit des Übergangsdrucks von der Yb-Konzentration sind in Fig. 60 und 61 dargestellt.

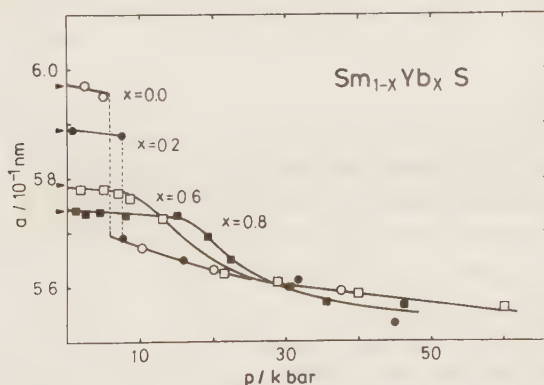


Fig. 60: Gitterparameter in Sm_{1-x}Yb_xS als Funktion des äußeren Drucks für verschiedene Yb-Konzentrationen x

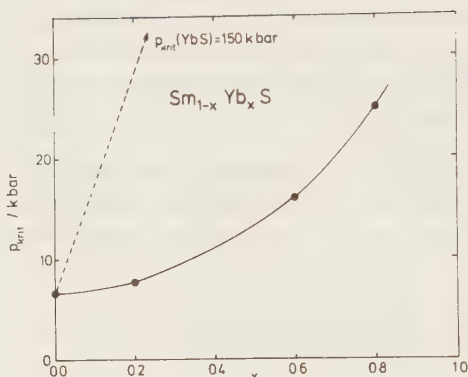


Fig. 61: Änderung des HL-M-Übergangsdrucks in $Sm_{1-x}Yb_xS$ als Funktion der Yb-Konzentration x . (p_{krit} entspricht den Wendepunkten in den $a(p)$ -Kurven)

Es ergeben sich die folgenden Gesichtspunkte:

- a) Die Zunahme des Übergangsdrucks p_{krit} mit der Yb-Konzentration, die übrigens inzwischen auch an $Sm_{1-x}Ca_xS$ und $Sm_{1-x}Eu_xS$ beobachtet wurde (43), spricht wiederum gegen den "chemischen" Druck, denn dieser sollte eine Abnahme des Abstandes zwischen Sm-4f-Niveaus und der Unterkante des Leitungsbandes bewirken. Offenbar vergrößert jedoch die Beimischung der 2-wertigen Ionen diesen Abstand. Optische Absorptionsmessungen an einer $Sm_{.4}Yb_{.6}S$ -Aufdampfschicht (93) und Photoemissionsmessungen an $Sm_{1-x}Ca_xS$ (97) haben dies bestätigt.

Aus dem gemessenen Übergangsdruck läßt sich die Änderung des 4f-5d-Abstandes abschätzen. Bekanntlich nimmt die Energielücke in SmS unter Druck um

10 meV/kbar ab (13). Damit ergibt sich z.B. aus $P_{krit} = 16$ kbar für $Sm_{.4}Yb_{.6}S$, daß E_g hier um ca. 0,1 eV größer sein muß als in reinem SmS. Dieser Wert stimmt mit der beobachteten Zunahme der optischen Energielücke überein (93).

- b) Aus dem annähernd quadratischen Anstieg des Übergangsdrucks mit der Yb-Konzentration ergibt sich durch Extrapolation gegen $x = 1,0$ ein Übergangsdruck von ca. 33 kbar, der den obigen Betrachtungen zufolge einer Energielücke von ca. 0,3 eV entspricht. Das ist aber die Größenordnung, die man für die Energielücke des $Sm^{2+}S$ nach dem Vergleich mit EuS (Fig. 3) bzw. SmSe und SmTe (30) erwarten würde.
- c) Die hohe Kompressibilität des SmS, die auf eine 5 - 15%-ige Beimischung von Sm^{3+} zurückgeführt wird (71,72), nimmt mit zunehmender Yb-Konzentration ab. Dies stimmt mit der Vorstellung aus b) überein, daß mit zunehmendem x der 4f-5d-Abstand ansteigt, denn dadurch wird die 4f⁵-5d-Beimischung reduziert.
- d) Für $x > 0,4$ deutet sich zwischen 30 kbar und 50 kbar ein zweiter Phasenübergang an, der wahrscheinlich durch einen Valenzwechsel des Yb hervorgerufen wird, im reinen YbS liegt dieser Übergang bei 150 kbar (30).
- e) Für $x > 0,4$ sind die Übergänge kontinuierlich, weil die Sm-Ionen bereits zu weit verdünnt sind.

Die Ergebnisse der beiden letzten Abschnitte beweisen, daß der Einfluß des Legierens auf den HL-M-Übergang des SmS nicht durch "chemischen" Druck erklärt werden kann, sondern allein auf die Anwesenheit von d-Elektronen in niedrigen Zuständen zurückgeführt werden muß.

4.4. Eigenschaften verwandter Sm-Chalkogenid-Lösungsreihen.

Zum Schluß stellt sich die Frage, ob der am SmS beobachtete HL-M-Übergang auch bei anderen Sm-Chalkogeniden auftritt. Hierzu wurden die HL-M-Lösungsreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x^{3+}\text{Se}$, die wie das SmS in der NaCl-Struktur kristallisieren, und $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}_y$ ($1,33 \leq y \leq 1,50$); die in der kubischen Th_3P_4 -Struktur auftreten, untersucht.

4.4.1. $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x^{3+}\text{Se}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Gd}, \text{Y}$)

SmSe ist, wie SmS, ein Halbleiter. Seine Energielücke beträgt 0,46 eV, und bei einem äußeren Druck von 50 kbar ändert das Sm-Ion seine Wertigkeit (30). Der Übergang ist kontinuierlich. Erste Untersuchungen an $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x^{3+}\text{Se}$ ergaben eine starke Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit im Bereich $0,11 \leq x \leq 0,13$ bei gleichzeitiger Abnahme der optischen Energielücke (98,99).

In dieser Arbeit wurden nun Proben im gesamten Konzentrationsbereich hergestellt, um die Stabilität der $4f^6$ -Konfiguration des Sm auch im metallischen Gebiet zu untersuchen. Als Substituenden wurden Gd^{3+} und Y^{3+} ausgewählt, da beide in SmS einen Valenzwechsel des Sm-Ions herbeiführen.

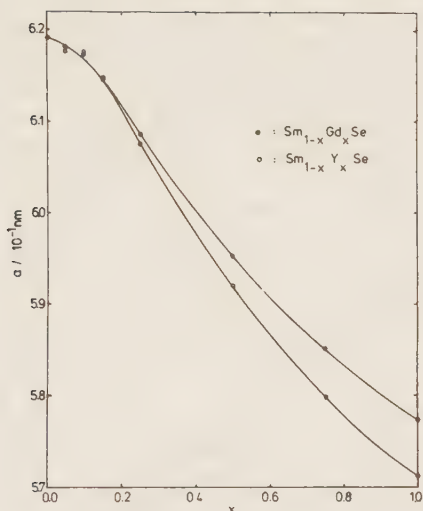


Fig. 62: Gitterparameter der Lösungsreihen
 $\text{Sm}_{1-x}\text{M}^{3+}_x\text{Se}$ mit $\text{M}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$

Die Gitterparameter (Fig. 62) ändern sich über den gesamten Konzentrationsbereich kontinuierlich und für beide Substituenden in gleicher Weise.

Bei kleinen Konzentrationen sind die Gitterparameter wie bei den SmS-Reihen größer, als nach der Vegard'schen Regel erwartet. Auch die Suszeptibilität verhält sich anomal (Fig. 63).

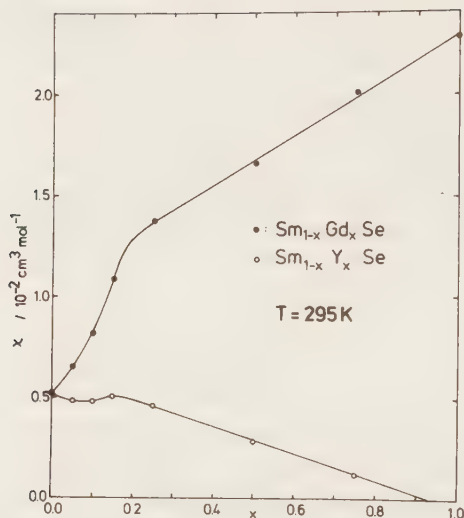


Fig. 63: Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität in $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{Se}$ und $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$

Auch hier ist also eine starke Lokalisierung von Überschusselektronen vorhanden (98,99).

Bei $x \approx 0,25$ sinken die Gitterparameter unter die Vegard'sche Gerade ab. Dies ist wieder mit der Ausbildung des Leitungsbandes zu erklären (61).

Bis $x \approx 0,75$ ist das Leitungsband jedoch nur schwach besetzt, denn erst jenseits dieser Konzentration tritt eine metallische, dunkel-rot-goldene Färbung auf. Das bedeutet, daß Sm im gesamten Konzentrationsbereich keine Leitungselektronen beisteuert, also zweiwertig bleibt.

Zur Überprüfung der Sm-Valenz wurde die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur gemessen. In der Auftragungsweise $\chi T(T)$ ergeben sich in $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{Se}$ die für Sm^{2+} typischen Geraden, während die Suszeptibilität in $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$ für $x \geq 0,15$ im wesentlichen durch das Gd^{3+} -Moment und durch Nahordnungseffekt bestimmt ist (Fig. 64).

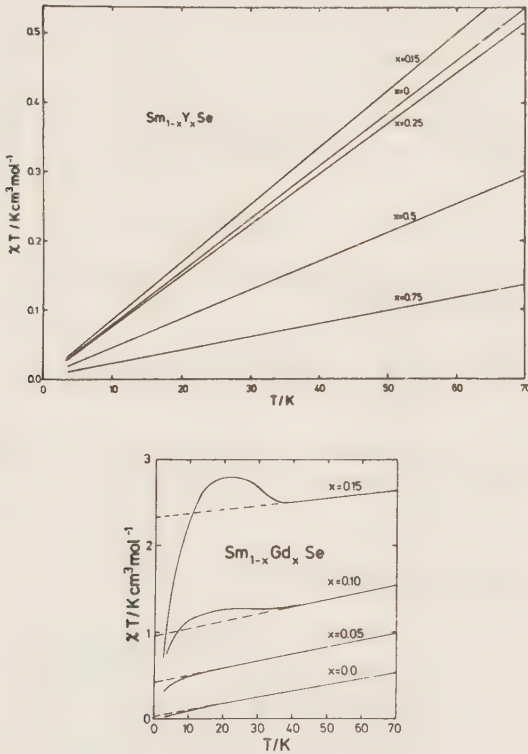


Fig. 64: $\chi T(T)$ in $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{Se}$ und $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$

Die Austauschwechselwirkungen, die aus Fig. 64 ermittelt wurden, sind in Fig. 65 aufgetragen.

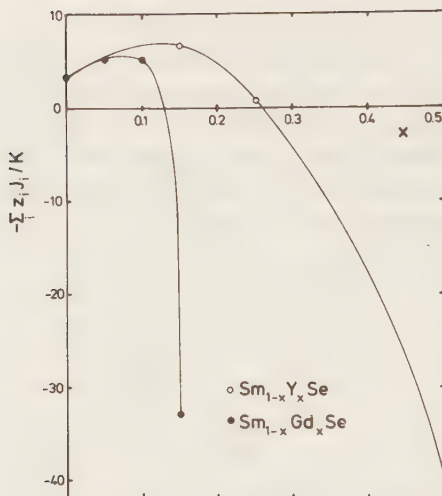


Fig. 65: Austauschwechselwirkung in $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{Se}$ und $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$

Die Austauschwechselwirkung durchläuft, wie bei den Sulfidreihen, ein Maximum.

Anzeichen für einen Sm-Valenzwechsel wurden auch unterhalb von Raumtemperatur nicht gefunden.

4.4.2. $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}_y$ (Th_3P_4 -Struktur) ($1,33 \leq y \leq 1,50$)

SmS_y kristallisiert in der kubisch-innenzentrierten Th_3P_4 -Struktur, in der es, wie in der NaCl-Struktur, nur einen kristallographischen Gitterplatz für die SE-Ionen gibt. Letzteres wird allgemein als notwendige Bedingung für das Auftreten von Zwischenvalenzen angesehen.

Bei einem Kation/Anion-Verhältnis y von 2:3 gibt es $1/3$ Leerstellen pro Kationenplatz, die in der isostrukturellen Mischreihe SE_2S_3 - SE_3S_4 kontinuierlich besetzt werden. Ist die Seltene Erde 3-wertig, so steigt bei konstantem Zellvolumen die Zahl der Überschusselektronen von null in SE_2S_3 auf $1/3$ pro Kation in SE_3S_4 an. Die

mit der Zahl der Überschußelektronen korrelierten drastischen Änderungen in der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit (3,100) und den magnetischen (3,76,101), oder supraleitenden (102) Eigenschaften sind bekannt.

Nimmt dagegen das SE-Ion vorzugsweise die Wertigkeit 2+ an, wie z.B. Sm oder Eu, so bleiben die Verbindungen der Reihe SE_2S_3 - SE_3S_4 isolierend, und der Anteil von SE^{2+} steigt von null in SE_2S_3 auf 1/3 pro Kationplatz in SE_3S_4 . Während sich die Größe der Einheitszelle beim Auffüllen der Leerstellen mit SE^{3+} -Ionen nicht ändert, nimmt sie in der Reihe SmS_y mit abnehmendem y , d.h. zunehmendem Sm^{2+} -Anteil, zu. Fig. 66 zeigt die Gitterparameter von GdS_y und SmS_y als Funktion des Anion/Kation-Verhältnisses y .

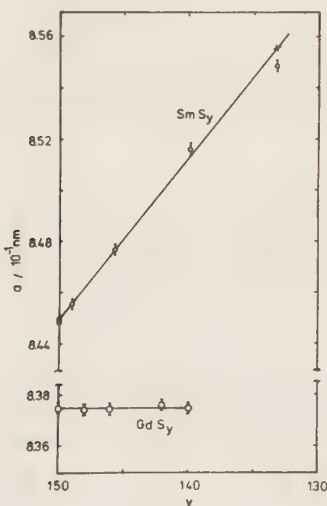


Fig. 66: Gitterparameter in GdS_y (metallisch) und SmS_y (halbleitend) als Funktion des Anion/Kation-Verhältnisses y . (x: (20))

In Fig. 67 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter in $\text{SmS}_y\text{-GdS}_y$ -Lösungsreihen für verschiedene Anion/Kation-Verhältnisse y aufgetragen.

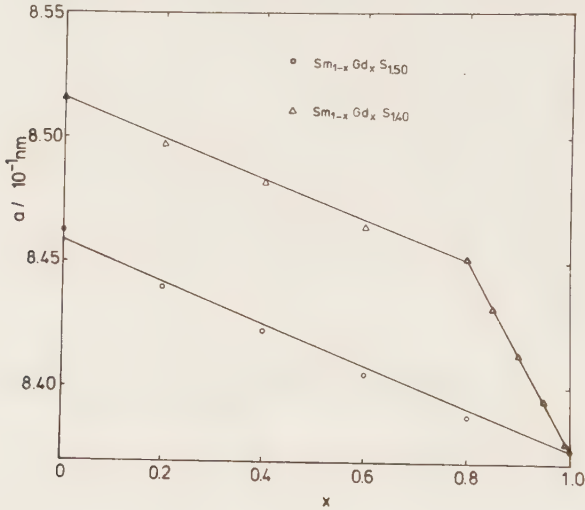


Fig. 67: Gitterparameter in $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}_y$ als Funktion der Gd-Konzentration x für verschiedene Anion/Kation-Verhältnisse y

Bei $y = 1,50$ sind die Randphasen halbleitend, und die Gitterparameter ändern sich linear mit der Konzentration. Für $y < 1,50$ beobachtet man zwei Geraden mit verschiedener Steigung (101).

In der Reihe mit $y = 1,40$ z.B. schneiden sich die Geraden bei $x = 0,8$. Dies läßt sich folgendermaßen verstehen: $\text{SmS}_{1,40}$ schreibt sich formal als $\text{Sm}_{0,2}^{2+}\text{Sm}_{0,8}^{3+}\text{S}_{1,40}$ und in $\text{Gd}^{3+}\text{S}_{1,40}$ gibt es 0,2 Überschusselektronen pro Formeleinheit.

Im Konzentrationsbereich $x \leq 0,8$ werden die Sm^{3+} -Ionen durch die kleinen Gd^{3+} -Ionen ersetzt. Gleichzeitig werden die Überschusselektronen, die die übrigen Gd^{3+} -Ionen

liefern, quantitativ zur $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ Reduktion aufgebraucht. Auf diese Weise bleibt die Zahl der Sm^{2+} -Ionen pro Formeleinheit konstant und alle Proben mit $x \leq 0,8$ sind halbleitend. Die Gitterkonstante wird durch das $\text{Sm}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -Verhältnis bestimmt und hat daher die gleiche Konzentrationsabhängigkeit wie bei $y = 1,50$.

Bei $x = 0,8$ stehen $0,16 \text{ Sm}^{3+}$ -Ionen $0,16$ Überschusselektronen vom GdS_y gegenüber. Bei dieser Konzentration wird also gerade noch die volle Ladungskompensation erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Gd-Konzentration treten dann freie Elektronen auf. Die Zahl dieser Elektronen steigt zwischen dem Kompensationspunkt $x = 0,8$ und $x = 1,0$ auf den durch y vorgegebenen Wert von null auf hier $0,2$ Elektronen pro Metallion an. Die Gitterkonstante nimmt in diesem Bereich stark ab, da jetzt das große Sm^{2+} durch das kleine Gd^{3+} ersetzt wird.

Fig. 68 zeigt das Verhalten der paramagnetischen Curie-temperatur im metallischen Bereich für Reihen mit $y = 1,40$ ($x_{\text{komp}} = 0,8$) und $y = 1,45$ ($x_{\text{komp}} = 0,9$).

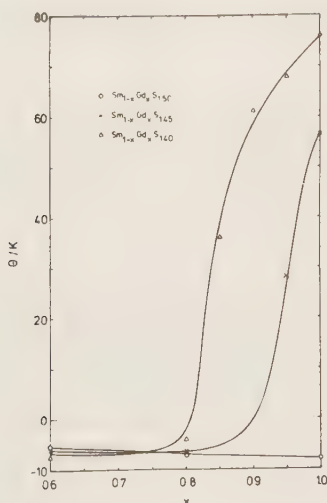


Fig. 68: Paramagnetische Curie-Temperatur in $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}_y$

Der drastische Anstieg in Θ wird auch in GdS_y beobachtet (76) und mit einer Zunahme der indirekten Austauschwechselwirkung über die Leitungselektronen erklärt.

Gitterparameter und magnetischer Austausch zeigen, daß Sm in der Th_3P_4 -Struktur auch jenseits des Kompensationspunktes, d.h. auch in Gegenwart von Leitungselektronen, zweiwertig bleibt.

Dieses Ergebnis wird durch Mößbauer-Messungen an der verwandten Lösungsreihe $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}_{1,33}$ unterstützt, denn hier wird nur die Eu^{2+} -Linie beobachtet (Tab. 5).

Verbindung	I. S.	$\Gamma/2$
$\text{Eu}_{.33}\text{Gd}_{.66}\text{S}_{1,33}$	- 11,66 (2)	1,82
$\text{Eu}_{.30}\text{Gd}_{.70}\text{S}_{1,33}$	- 11,63 (3)	1,79
$\text{Eu}_{.28}\text{Gd}_{.72}\text{S}_{1,33}$	- 11,68 (2)	1,82

Tab. 5: Isomerieverschiebung und Linienbreiten
in $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}_{1,33}$

Das Ergebnis dieses Abschnitts ist, daß in Sm- (und Eu-) Chalkogeniden mit Th_3P_4 -Struktur durch Legieren kein HL-M-Übergang induziert werden kann, der auf Zwischenvalenzen führt.

Dies ist zunächst überraschend, denn der 4f-5d-Abstand ist nach optischen Absorptionsmessungen etwa so groß wie in SmS (104). Im Bereich $x \gtrsim 0,8$, in dem Sm^{2+} -Ionen gegen Gd^{3+} -Ionen substituiert werden, könnte man demnach einen Valenzübergang und Zwischenvalenzen erwarten.

Ihr Ausbleiben kann damit zusammenhängen:

- daß die Zahl der Leitungselektronen mit $n < 0,2$ Elektronen pro SE-Ion relativ gering ist,
- daß die Verdünnung der Sm-Ionen so hoch ist, daß sich kein Sm-5d-Band mehr bilden kann,
- daß bei tiefen Temperaturen die kristallographische Entartung der Gitterplätze für Sm^{2+} und Sm^{3+} durch eine tetragonale Verzerrung der Einheitszelle aufgehoben wird.

Solche Verzerrungen wurden sowohl für Eu_3S_4 und Sm_3S_4 als auch z.B. für metallisches La_3S_4 beobachtet (105). Sie sind der Grund dafür, daß Eu_3S_4 und Sm_3S_4 nur zu den "inhomogen" gemischt valenten Systemen zählen.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde versucht, den legierungsinduzierten Halbleiter-Metall-Übergang des SmS und die zwischenvalente metallische Phase besser zu verstehen. Dazu wurden Mischreihen der Form $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ untersucht.

Die Substituenden $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Yb}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ wurden so gewählt, daß Gitterkonstante, Leitungselektronenkonzentration und Spindichte weitgehend unabhängig voneinander geändert werden. Während Ca^{2+} und Yb^{2+} das Volumen der Elementarzelle und die Energielücke des SmS bei konstanter Elektronendichte variieren, verändern die SE^{3+} -Substituenden außerdem die Leitungselektronenzahl und z. T. auch die Spinkonzentration.

Die röntgenographischen, magnetischen und optischen Untersuchungen lieferten folgende Einzelergebnisse:

1. Die Substitution der 3-wertigen Seltenen Erden führt bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur stets zu einem HL-M-Übergang mit Sm-Valenzwechsel.
2. Die kritische Konzentration für den Phasenübergang nimmt mit steigender Ordnungszahl und daher abnehmendem Ionenradius der SE^{3+} -Substituenden zu.
3. Die Valenz des Sm in der metallischen Phase ist $< 3+$ und nimmt mit steigender Ordnungszahl der Substituenden ab.
4. Die Stabilität der metallischen Phase hängt von der Konzentration, der Temperatur und der Ordnungszahl des Substituenden ab. Bei vorgegebener SE^{3+} -Konzentration nimmt die $\text{M} \rightarrow \text{HL}$ -Rückwandlungstemperatur mit steigender Ordnungszahl zu, d.h. die Stabilität der metallischen Phase nimmt ab.
5. Die Übergangstemperatur läßt sich durch ein äußeres Magnetfeld erniedrigen.

6. Es gibt eine Grenzkonzentration $x = 0,3$, jenseits der die metallische Phase für alle Substituenden bis $T = 0$ stabil ist.
7. Die Substitution von Yb^{2+} erhöht den kritischen Druck für den HL-M-Übergang, obwohl die Gitterkonstante verkleinert wird.
8. Weder in SmSe noch in SmS_y ($1,33 \leq y < 1,50$; Th_3P_4 -Struktur) läßt sich durch Substitution ein Sm-Valenzwechsel induzieren.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der HL-M-Übergang nicht, wie vielfach angenommen, durch den "chemischen" Druck, den kleine Substituenden auf das Sm^{2+} -Ion ausüben, hervorgerufen wird, sondern daß die vom Substituenden eingebrachten Überschusselektronen den entscheidenden Einfluß haben. Die tiefliegenden Leitungsbandzustände der Substituenden erniedrigen den kritischen Druck und stabilisieren so die metallische Phase. Dies wird belegt durch die beobachteten Abhängigkeiten der kritischen Konzentrationen, Temperaturen und Drucke von der Ordnungszahl und der Wertigkeit des Substituenden.

Im halbleitenden Bereich werden die beobachteten Konzentrations- und Z-abhängigkeiten durch ein Verunreinigungsmodell qualitativ richtig beschrieben.

Die Spin-Ausrichtung in einem äußeren Magnetfeld verringert den 4f-5d-Abstand und stabilisiert die metallische Phase.

An den Sm-Sulfiden mit Th_3P_4 -Struktur wird deutlich, daß das Vorhandensein von nur einem kristallographischen Gitterplatz für das Sm-Ion und ein geringer 4f-5d-Abstand keine hinreichenden Bedingungen für das Auftreten von Zwischenvalenzen sind, solange die Möglichkeit einer kristallographischen Verzerrung nicht ausgeschlossen werden kann.

Die bereits früher geäußerten Zweifel an der Zwischenvalenz des reinen metallischen SmS werden hier indirekt bestätigt. Die Vermutung liegt nahe, daß es "homogene" 4f-Zwischenvalenzzustände nur in einer metallischen Matrix gibt.

Literatur

- 1 L.L. Hirst Phys. kondens Mat. 11 (1970) 255
- 2 J.H. Jefferson J. Phys. C 11 (1978) 3919
K.W.H. Stevens
- 3 S. Methfessel Handbuch der Physik, Vol. XVIII
D.C. Mattis (1968) S. Flügge, Freiburg
- 4 P. Wachter Crit. Rev. Sol. St. Sci. (1972) 189
- 5 P. Cotti Phys. Cond. Mat. 17 (1974) 307
P. Munz
- 6 T. Kasuya J. Appl. Phys. 41 (1970) 1090
- 7 O. Sakai J. Phys. Soc. Jap. 42 (1977) 596
A. Yanase
T. Kasuya
- 8 K. Westerholt Dissertation, Ruhr-Universität
Bochum (1978)
- 9 E. Kaldis Sol. State Commun. 11 (1972) 907
P. Wachter
- 10 E. Bucher J. App. Phys. 42 (1971) 1741
V. Narayanamurti
A. Jayaraman
- 11 V.P. Zhuse, et al. Sov. Phys.-Sol. State 6 (1964) 213
- 12 R. Didchenko J. Phys. Chem. Sol. 24 (1963) 863
F.P. Gortsema
- 13 B. Batlogg Phys.Lett. 49A (1974) 13
J. Schoenes
P. Wachter
- 14 B. Batlogg Phys. Rev. B14 (1976) 5503
E. Kaldis
A. Schlegel
P. Wachter
- 15 Ch. Moore Ionization Potentials and Ioni-
zation Limits NSRDS-NBS 34 (1970)
- 16 R.M. White Quantum Theory of Magnetism
Mc-Graw-Hill, 1970
- 17 M.I. Nathan et al. Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 467

- 18 R.J. Birgenau Phys. Rev. B5 (1972) 3412
E. Bucher
L.W. Rupp
W.M. Walsh, Jr.
- 19 S.M. Shapiro Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 470
R.J. Birgenau
E. Bucher
- 20 J. Flahaut Proc. R.E. Technology
P. Laruelle Eyring, Vol. III, 1968
- 21 E. Kaldis et al. J. Mag. & Magn. Mat. 3 (1976) 1
- 22 M. Campagna Structure and Bonding (Rare
G.K. Wertheim Earths) 30 (1976), Springer Verlag
E. Bucher
- 23 D.E. Eastman Conf. on Magn. Semicond.
F. Holtzberg Moskau, 1973
- 24 Periodic Table of the Elements,
 Sargent & Co, 1962
- 25 B.N. Cox J. Phys. F 5 (1975) L 197
P. Lloyd
- 26 Gerthsen-Kneser- Springer Verlag, 1977
Vogel
- 27 D.K. Wohlleben Magnetism, Vol. V (1973)
B.R. Coles
- 28 R. Ramirez Phys. Rev. B 3 (1971) 2425
L.M. Falicov
- 29 M.R. Mc Pherson Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 20
G.E. Everett
D. Wohlleben
M.B. Maple
- 30 A. Jayaraman Phys. Rev. B 9 (1974) 2513
A.K. Singh
A. Chatterjee
S. Usha Devi
- 31 E.Yu. Tonkov et al. Sov. Phys.-Sol.State 16 (1974) 972
- 32 K.A.Gschneidner, Jr. J.Phys. Chem.Sol. 23 (1962) 1201
R.O. Elliott
R.R. Mc Donald
- 33 V.U.S. Rao J. Phys. Chem. Sol. 32 (1971) 2755
R.D. Hutchens
J.E. Greedan

- | | | |
|----|--|--|
| 34 | A. Jayaraman
P. Dernier
L.D. Longinotti | Phys. Rev. B <u>11</u> (1975) 2783 |
| 35 | A. Jayaraman | 11. R.E.-Research Conference
Oktober 1974 |
| 36 | A. Menth
E. Buehler
T.H. Geballe | Phys. Rev. Lett. <u>22</u> (1969) 295 |
| 37 | R.L. Cohen
M. Eibschütz
K. West | Phys. Rev. Lett. <u>24</u> (1970) 383 |
| 38 | E.R. Bauminger
et al. | Phys. Rev. Lett. <u>30</u> (1973) 1053 |
| 39 | I.R. Harris et al. | J. Less-Common Met. <u>29</u> (1972) 299 |
| 40 | C.M. Varma | Rev. Mod. Phys. <u>48</u> (1976) 219 |
| 41 | Colloque C-4 | J. Phys. <u>37</u> (1976) |
| 42 | International Conference on Magnetism
(ICM) 1976 | Physica B und C <u>86-88</u> (1977),
213 - 245 |
| 43 | Parks (Ed.) | Valence Instabilities and Related
Narrow Band Phenomena, 1977 |
| 44 | J.M.D. Coey
S.K. Ghatak
M. Avignon
F. Holtzberg | Phys. Rev. B <u>14</u> (1976) 3744 |
| 45 | O. Berkooz
M. Malamud
S. Striktman | Sol. State Comm. <u>6</u> (1968) 185 |
| 46 | H.H. Davis et al. | J. Less-Common Metals <u>22</u> (1970) 193 |
| 47 | W.C.M. Mattens
R.A. Elenbaas
F.R. de Boer | Comm. on Physics <u>2</u> (1977) 147 |
| 48 | M.B. Maple
D. Wohlleben | Phys. Rev. Lett. <u>27</u> (1971) 511 |
| 49 | S.D. Bader
N.E. Phillips | Phys. Rev. B <u>7</u> (1973) 4686 |
| 50 | L.L. Hirst | J. Phys. Chem. Sol. <u>35</u> (1974) 1285 |
| 51 | L.M. Falicov
J.C. Kimball | Phys. Rev. Lett. <u>22</u> (1969) 997 |

- 52 R. Ramirez
L.M. Falicov
J.C. Kimball Phys. Rev. B 2 (1970) 3383
- 53 H.S. Wio
B. Alascio
A. Lopez Sol. State Comm. 15 (1974) 1933
- 54 M. Avignon
S.K. Ghatak Sol. State Comm. 16 (1975) 1243
- 55 C.M. Varma
V. Heine Phys. Rev. B 11 (1975) 4763
- 56 P. Entel
H.J. Leder im Druck
- 57 S.K. Ghatak
M. Avignon
K.H. Bennemann J. Phys. F 6 (1976) 1441
- 58 J.W. Schweitzer J. Appl. Phys. 49 (1978) 2090
- 59 N.F. Mott Phil. Mag. 6 (1961) 287
- 60 P.P. Edwards et al. Phys. Rev. B 17 (1978) 2575
- 61 T. Kasuya
A. Yanase Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 684
- 62 T. Penney
F. Holtzberg Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 322
- 63 U. Schröder Sol. State Comm. 4 (1966) 347
- 64 P.D. Dernier
W. Weber
L.D. Longinotti Phys. Rev. B 14 (1976) 3635
- 65 C.E.T. Gonçalves
da Silva
L.M. Falicov Phys. Rev. B 13 (1976) 3948
- 66 T. Penney
R.L. Melcher
F. Holtzberg
G. Güntherodt AIP Conference Proc. 29 (1975) 392
- 67 F. Holtzberg Conf. on Magn. Semicond.,
Moskau 1973
- 68 A. Jayaraman
E. Bucher
P.D. Dernier
L.D. Longinotti Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 700

- 69 V.A. Shaburov et al. Phys. Lett. A 49 (1974) 83
- 70 E. Holland-Moritz Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 983
M. Loewenhaupt
W. Schmatz
- 71 M. Campagna Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 165
E. Bucher
G.K. Wertheim
L.D. Longinotti
- 72 J.L. Freeouf Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 161
D.E. Eastman
W.D. Grobman
F. Holtzberg
J.B. Torrance
- 73 J.E. Rowe Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 148
M. Campagna
S.B. Christman
- 74 D.C. Koskimaki Phys. Rev. B 11 (1975) 4463
K.A. Gschneidner, Jr.
- 75 P.F. de Châtel Comm. on Phys. 2 (1977) 151
J. Aarts
J.C.P. Klaase
- 76 M. Gronau Diplomarbeit, Ruhr-Universität
Bochum, 1973
- 77 R. Hauger J. Magn. & Magn. Mat. 3 (1976) 103
E. Kaldis
G. von Schulthess
P. Wachter
Ch. Zürcher
- 78 M. Ohashi in (42)
T. Kaneko
H. Yoshida
S. Abe
- 79 H. Neff Grundlagen u. Anwendung d. Röntgenfeinstrukturanalyse, R. Oldenburg
- 80 K. Syassen Dissertation, Universität
Stuttgart, 1974
- 81 U. Heinbokel Diplomarbeit, Ruhr-Universität
Bochum, 1974
- 82 K.-H. Hellwege Einf. i.d. Festkörperphysik
Springer, 1976, S. 289
- 83 J.L. Kirk Phys. Rev. B 6 (1972) 3023
K. Vedam
V. Narayanamurti
A. Jayaraman
E. Bucher

- 84 J.R. Cullen Phys. Rev. 170 (1968) 733
E. Callen
A.H. Luther
- 85 Mc Guire Bull. Am. Phys. Soc. 17 (1972) 315
F. Holtzberg
- 86 A.A. Samokhvalov Sov. Phys.-Sol. State 9 (1967) 555
- 87 A.I. Grushko et al. Sov. Phys.-JETP 41 (1976) 949
- 88 L.J. Tao Phys. Rev. B 11 (1975) 3842
F. Holtzberg
- 89 R.A. Pollak Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 820
F. Holtzberg
J.L. Freeouf
D.E. Eastman
- 90 G. Güntherodt in (43)
et al.
- 91 F. Holtzberg in (43)
O. Peña
T. Penney
R. Tournier
- 92 J.F. Herbst Phys. Rev. B 6 (1972) 1913
D.N. Lowy
R.E. Watson
- 93 R. Suryanarayanan in (43)
- 94 T. Takeda mündl. Mitteilung
- 95 M. Gronau Physica B und C 86-88 (1977) 218
S. Methfessel
- 96 M. Gronau Vortrag beim "Disussion Meeting
on Magnetic Semiconductors"
29.9. - 1.10.1975, Jülich
- 97 G.K. Wertheim Z. Phys. B 29 (1978) 193
I. Nowik
M. Campagna
- 98 F.J. Reid J. Phys. Chem. Sol. 25 (1964) 969
L.K. Matson
J.F. Miller
R.C. Himes

- 99 J. Dumas
C. Schlenker Phys. Stat. Sol. 22 (1974) 89
- 100 K.P. Nerz Diplomarbeit, Ruhr-Universität
Bochum, 1974
- 101 R. Backhus Dissertation, Ruhr-Universität
Bochum, 1978
- 102 K. Nahm Dissertation, Ruhr-Universität
Bochum, 1975
- 103 V. Tien
P. Khodadad Bull. Soc. Chim. Fr. 5 (1968) 1859
- 104 B. Batlogg
E. Kaldis
P. Wachter J. Magn. & Magn. Mat. 3 (1976) 96
- 105 P.D. Dernier
E. Bucher
L.D. Longinotti J. Sol. State Chem. 15 (1975) 203

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Ruhr-Universität Bochum. Ich möchte allen, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben, herzlich danken.

Insbesondere gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. S. Methfessel für die Ermöglichung dieser Arbeit und für hilfreiche Diskussionen. Herrn Prof. Dr. J. Kübler danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Kommentare. Für die Übernahme des Korreferates möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Pelzl danken.

Weiterhin gilt mein Dank Frau D. Hake für die Ausführung der photographischen Arbeiten und Frau G. Stauche für die sorgfältige Reinschrift des Manuskripts.

Tabellarischer Lebenslauf

Name:	Magdala Gronau, geb. Thiermann
geb.:	5.11.1947
Geburtsort:	Mülheim/Ruhr
Vater:	Hermann Thiermann
Mutter:	Erna Thiermann, geb. Hagen
Familienstand:	seit dem 18.4.1975 verheiratet mit Manfred Gronau
November 1966:	Abitur am Mädchengymnasium Essen-Bredeney
WS 1966/67:	Beginn des Physikstudiums an der Universität Münster
Herbst 1968:	Vordiplom im Fach Physik
WS 1969/70:	Wechsel zur Ruhr-Universität Bochum
SS 1970:	Beginn der Diplomarbeit "Strukturelle, magnetische und optische Untersuchun- gen an Verbindungen $Gd_{3-y}V_yS_4$ " unter Anleitung von Prof. Dr. S. Methfessel Experimentalphysik IV
SS 1973:	Diplom
WS 1973/74:	Beginn der Dissertation am gleichen Lehrstuhl
1. Juli 1974:	Wissenschaftliche Assistentin (m.d.V.b.)
13. Juli 1976:	Wissenschaftliche Assistentin

Offsetdruck
GmbH & Co. KG.

86 Bamberg Hohe-Kreuz-Str. 9b

M. SCHADEL

• Tel. 0951/54414 • 58461 •